Leitfaden

für

Medicinisch-chemische Curse

von

Dr. A. Kossel
o. Professor und Director des physiologischen Instituts der Universität Marburg

---

Vierte verbesserte Auflage.



BERLIN W. 35.
FISCHER'S MEDICIN. BUCHHANDLUNG
H. KORNFELD.
1898.

Leitfaden

für

Medicinisch-chemische Curse

von

Dr. A. Kossel
o. Professor und Director des physiologischen Instituts der Universität Marburg.

Vierte verbesserte Auflage.



BERLIN W. 35.
FISCHER'S MEDICIN. BUCHHANDLUNG
H. KORNFELD.
1898.

Vorwort
zur zweiten Auflage.

Der vorliegende kurze Leitfaden ist ursprünglich für die von mir in der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts abgehaltenen Curse verfasst und als Manuscript gedruckt seit zwei Jahren in Gebrauch. Derselbe enthält diejenigen Uebungen, mit denen sich der Mediciner im chemischen Laboratorium zunächst beschäftigen muss, mag er eine kürzere oder längere Zeit seines Studiums praktisch-chemischen Arbeiten widmen. Die Erwägung, dass das Bedürfniss, dem dieser Leitfaden zu entsprechen sucht, ein allgemeines ist, und die Erfahrung, dass er bereits in anderen Laboratorien dauernd benutzt wurde, haben mich bewogen, die zweite etwas veränderte Auflage der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Die dem Mediciner für die praktisch-chemischen Uebungen zu Gebote stehende Zeit ist bekanntlich überall eine sehr kurze. Demgemäss hat sich im hiesigen Laboratorium der Unterricht so gestaltet, dass die Theilnehmer höchstens 8 Stunden wöchentlich für die praktischen Arbeiten verwenden; ausserdem ist eine Stunde für einen theoretischen Vortrag bestimmt, der zur Erläuterung der Experimente dient.

Die in erwähnter Weise abgehaltenen chemischen Curse können den heutigen Anforderungen an eine gründliche und harmonische medicinische Bildung noch nicht genügen. Manches Wichtige muss unberührt bleiben. Von der Gewichts-Analyse wird überhaupt abgesehn, da die Zeit nicht ausreicht. Käme es bei den chemischen Cursen der Mediciner nur darauf an, durch Experimente ein Verständniss für das Princip der Methoden oder eine oberflächliche Anschauung zu gewinnen, so würde eine einmalige Demonstration

meistens genügen und es könnte noch manches Andere in den Rahmen des Curses eingeschlossen werden. Da ich mich einer solchen, in den Kreisen der jüngeren Mediciner vielfach vertretenen Auffassung nicht anschliesse, da ich die häufig begehrte, schnelle und flüchtige Absolvirung möglichst vieler Uebungen für schädlich halte und eine eingehende Beschäftigung mit jeder Uebungsaufgabe fordere, so bin ich der Ansicht, dass eine Erweiterung des Lehrplans nur dann erfolgen kann, wenn von den Studirenden mehr Zeit, als bisher üblich, der praktischen Beschäftigung mit der Chemie gewidmet wird. Ich wünsche, dass eine solche Erweiterung sich bald als nöthig erweise. Die Organisation eines einheitlichen praktischen Unterrichts der Mediciner in der theoretischen und der physiologischen Chemie, der naturgemäss zugleich die Anwendung auf Hygiene und Pathologie umfasst, ist von allen Wünschen, die in Bezug auf den medicinischen Unterricht heute geltend gemacht werden können, der wichtigste.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor E. Baumann, welchem ich die beigegebenen Tabellen verdanke, ebenso Herrn Professor O. Liebreich und Herrn Dr. Schotten, meinem Mitarbeiter am hiesigen Institut, für werthvolle Rathschläge und Hülfe bei Abfassung dieses Leitfadens meinen wärmsten Dank abzustatten.

Berlin, 1888.

A. Kossel.

Inhalt.

3) mit deutlichem Beschlag: Blei und Wismuth (Beschlag gelb), Antimon (Beschlag weiss).

Kupfer, Silber, Zinn, Blei sind dehnbar, Wismuth und Antimon sind spröde.

B) Kein Metallkorn geben: Zink, Kadmium, Arsen, Quecksilber. Zink giebt einen gelben, nach dem Abkühlen weissen, Kadmium einen gelbbraunen, Arsen und Quecksilber gar keinen Beschlag und verflüchtigen sich vollständig (!), Arsen giebt Knoblauchgeruch.

Schwefelsaure Salze mit Soda auf Kohle geglüht geben Schwefelalkali, durch Schwärzung metallischen Silbers zu erkennen (Heparreaktion).

Wird Thonerde mit Kobaltlösung befeuchtet und dann geglüht, so entsteht eine blaue Masse. Zinkoxyd wird bei gleicher Behandlung gelblichgrün. Salpetersaure und chlorsaure Salze verpuffen.

3. Perlproben.

Man schmilzt etwas Borax an dem am Ende zu einer Oese umgebogenen Platindraht, bringt in die Perle ein wenig der zu untersuchenden Substanz und erhitzt anfangs in der Oxydationsflamme, später in der Reductionsflamme.

	Oxydationsflamme.	Reductionsflamme.
Kupfer	blaugrün	roth undurchsichtig
Eisen	heiss: roth oder gelb kalt: hell	heiss: röthlichgelb kalt: grünl. od. farbl.
Chrom	grün	grün
Kobalt	blau	blau
Nickel	röthlichgelb	grau
Mangan	amethystfarben	farblos

Kieselsäure-Verbindungen geben Kieselskelett in der Phosphorsalzperle.

4. Auflösung.

Man versucht die fein zerriebene Substanz zunächst durch Knochen mit der etwa 20fachen Menge Wasser in einem Becherglas zu lösen. Ist dies nicht möglich, so wird der unlösliche Theil successive mit verdünnter Salpetersäure*), conc. Salzsäure und Königswasser behandelt, bis Lösung erfolgt. Ist ein starker Ueberschuss von Säure vorhanden, so muss dieser durch Eindampfen entfernt werden.

5. Eintheilung der Metalle.

Man setzt zu der Lösung nacheinander folgende Reagentien:

1) Salzsäure,
2) Schwefelwasserstoff,
3) Salmiak und Ammoniak,
4) Schwefelammon,
5) kohlensaures Ammon.

Die Metalle sind nach dem Verhalten zu diesen Reagentien in folgende Gruppen eingetheilt:

I. Gruppe. Metalle, welche durch Chlorwasserstoff als Chloride gefällt werden. Blei (unvollständig), Silber, Quecksilber (letzteres nur in seinen Oxydulverbindungen).

II. Gruppe. Metalle, welche nach Abscheidung der Gruppe I durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Diese Gruppe zerfällt in zwei Abtheilungen:

A) Metalle, deren Sulfid in Schwefelammon unlöslich ist: Quecksilber (in seinen Oxydverbindungen), Blei, Wismuth, Kupfer, Kadmium;

B) Metalle, deren Sulfid in Schwefelammon löslich ist: Arsen, Antimon, Zinn.

III. Gruppe. Metalle, welche nach Abscheidung von Gruppe I und II, nach Behandlung mit Salpetersäure und nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak gefällt werden: Eisen, Chrom, Aluminium (phosphorsaure und oxalsaure Erden).

IV. Gruppe. Metalle, welche nach Abscheidung der vorhergehenden Gruppen durch Schwefelammon als Sulfide gefällt werden: Kobalt, Nickel, Mangan, Zink.

*) Erfolgt Aufbrausen, so ist später auf Kohlensäure zu prüfen (§ 13).

V. Gruppe. Nach Abscheidung von Gruppe I—IV durch Ammoniumcarbonat fällbar: Barium, Strontium, Calcium.

VI. Gruppe. Metalle, welche nach Abscheidung aller vorhergehenden Gruppen in Lösung bleiben: Magnesium, Kalium, Natrium.

6. Erste Gruppe.

Blei, Silber, Quecksilber.

Die in Lösung befindliche Substanz wird mit Salzsäure versetzt; entsteht ein Niederschlag, so enthält dieser die Körper der ersten Gruppe. Derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, Filtrat s. Gruppe II.

Der Niederschlag wird vom Filter abgenommen, in ein Reagensglas gebracht, mit Wasser gekocht und heiss filtrirt. Im Filtrat befindet sich Blei, dasselbe kann durch Schwefelwasserstoff, chromsaures Kali oder Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Filterrückstand wird in ein Reagensglas gebracht, mit starker Ammoniakflüssigkeit digerirt und filtrirt. Ist Quecksilberoxydul vorhanden, so färbt sich die Masse schwarz. Im Filtrat befindet sich Silber, dasselbe wird durch Ansäuern mit Salpetersäure als Chlorsilber gefällt. Im Filterrückstand ist Quecksilber zu suchen.

Zusatz. Weiterer Nachweis des Quecksilbers:

1) Das Filter wird zwischen Fliesspapier gepresst, die trockene Masse abgenommen, mit Natronkalk verrieben, im Proberöhrchen erhitzt — Sublimat von metallischem Quecksilber. Oder
2) der Filterrückstand wird in Königswasser gelöst, die Flüssigkeit in einer kleinen Schale unter dem Abzug eingedunstet, bis nur noch wenig Tropfen übrig sind, dann mit Wasser verdünnt.
    a) Tupft man einen Tropfen der Lösung auf metallisches Kupfer, so entsteht ein grauer Fleck.
    b) Fügt man zu der Lösung Zinnchlorür, so entsteht ein weisser Niederschlag, der allmählich grau wird.

7. Zweite Gruppe.

A. Quecksilber (Blei), Wismuth, Kupfer, Kadmium.
B. Arsen, Antimon, Zinn.

Das Filtrat von dem durch Salzsäure erzeugten, die Metalle der ersten Gruppe enthaltenden, Niederschlag wird (ev. nach passender

Verdünnung) erwärmt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Entsteht ein Niederschlag, so enthält dieser Körper der zweiten Gruppe. Derselbe wird abfiltrirt, Filtrat s. Gruppe III.

Der Niederschlag wird ausgewaschen, dann vom Filter abgenommen, ein kleiner Theil desselben mit einem Gemisch von Ammoniak und gelbem Schwefelammon digerirt.

Löst sich dieser Theil völlig im Schwefelammon auf, so enthält er nur Gruppe B und der gesammte Niederschlag wird nach B) behandelt.

Löst sich der Niederschlag nicht völlig im Schwefelammon, so filtrirt man das Ungelöste ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur bleibend sauren Reaction. Es entsteht jetzt entweder eine milchige graugelbe Trübung (a) oder ein flockiger gefärbter Niederschlag (b).

a) Im ersten Falle ist kein Körper aus der Abtheilung B vorhanden und man behandelt den ganzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nach A).

b) Im zweiten Fall wird der gesammte durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag mit Ammoniak und Schwefelammon digerirt und filtrirt, der Filterrückstand enthält die Metalle der Abtheilung A. Das Filtrat wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, der flockige, jetzt entstehende Niederschlag enthält Metalle der Abtheilung B und wird nach B) untersucht.

A) Erste Abtheilung. Der Filterrückstand wird in ein kleines Becherglas gebracht. In ein Reagensglas giesst man (ungefähr 2—4 cm hoch) concentrirte Salpetersäure und mischt dazu das doppelte Volum Wasser. Die Mischung wird auf den im Becherglas befindlichen Niederschlag gegossen. Man erhitzt dasselbe auf einem Drahtnetz unter dem Abzug über kleiner Flamme, bis nach längerem Sieden der Flüssigkeit der ungelöste Theil eine graue Farbe angenommen hat oder sich nicht mehr verändert (ungefähr 5 Min.). Man verdünnt nun mit dem gleichen Volum Wasser und filtrirt. Der Filterrückstand enthält Quecksilber (Nachweis s. § 6, Zusatz); das Filtrat wird in einer kleinen Schale unter dem Abzug verdunstet bis auf den sechsten Theil des Volumens, dann mit Wasses in ein Reagensglas gespült und mit Schwefelsäure versetzt. Ein Niederschlag zeigt Blei an. Derselbe wird abfiltrirt, und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit nach

nach dem Umschütteln nach Ammoniak riecht. Bei Gegenwart von Wismuth entsteht ein Niederschlag, bei Gegenwart von Kupfer eine Blaufärbung der Flüssigkeit. Der Niederschlag wird abfiltrirt (s. Zusatz 1). Ist das Filtrat blau, so wird es durch Zusatz von wenig Cyankalium entfärbt. Die farblose Lösung wird mit Schwefelwasserstoff versetzt. Entsteht ein gelber Niederschlag, so ist Kadmium vorhanden.

B) Zweite Abtheilung. (Arsen- und Zinnsulfid: gelb, Zinnsulfür: braun, Antimonsulfid: orange.) Der abfiltrirte Niederschlag wird abgepresst, vom Filter genommen, in einem kleinen Becherglas unter dem Abzug mit conc. Salzsäure mehrere Minuten gekocht, mit wenig Wasser verdünnt, dann filtrirt. Der gelbe Filterrückstand kann aus Schwefelarsen bestehen (Prüfung nach Zusatz 2). Vom Filtrat wird ein Tropfen auf ein Platinblech gebracht und mit einem Zinkstäbchen während einiger Secunden berührt. Bildet sich ein tiefschwarzer Fleck auf dem Platinblech, so ist Antimon vorhanden. Bildet sich nur ein grauer Fleck, so kann nur Zinn zugegen sein.

Zum Nachweis des Zinns dampft man das gesammte Filtrat bis auf ein geringes Volumen ein. In der salzsauren Flüssigkeit löst man Zink, bis die Wasserstoff-Entwicklung aufhört, giesst die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Flocken ab, wäscht durch Decantiren sorgfältig aus, erwärmt dieselben mit wenig concentrirter Salzsäure und filtrirt durch ein kleines Filter vom Ungelösten ab. Das Filtrat giebt mit einem Tropfen Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Zinn einen weissen Niederschlag, der bei grösseren Mengen von Zinn allmählich grau wird.

Zusatz 1. Prüfung auf Wismuth. Man löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in einigen Tropfen Salzsäure und verdünnt die Lösung mit Wasser. Es entsteht eine milchige Fällung von bas. Chlorwismuth.

Zusatz 2. Prüfung auf Arsen. Das ausgewaschene Schwefelarsen wird in eine kleine Porzellanschale gebracht, in rauchender Salpetersäure unter dem Abzug gelöst, darauf der Ueberschuss der Salpetersäure und die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure durch Erhitzen unter dem Abzug verjagt. Die zurückbleibende Arsensäure kann auf zwiefachem Wege nachgewiesen werden:

1) Man fügt Silbernitrat hinzu, lässt dann einen Tropfen

sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit mittels eines Glasstabes vom Rand langsam hineinlaufen, sodass sich die Flüssigkeiten nicht gleich vollständig mischen. Rother Niederschlag von arsensaurem Silber zeigt Arsen an.

2) Man löst die rückständige Arsensäure in wenig Ammoniak, giesst die Lösung in ein Reagensglas, fügt Magnesiamischung hinzu. Die Entstehung eines Niederschlages beweist die Gegenwart von Arsen.

8. Dritte Gruppe.

Eisen, Chrom, Aluminium (phosphorsaure und oxalsaure Erden).

Das Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten, die Metalle der zweiten Gruppe enthaltenden Niederschlag wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs in einer Schale einige Minuten gekocht, dann zur Oxydation etwa vorhandenen Eisenoxyduls mit starker Salpetersäure versetzt und wiederum gekocht. Man fügt jetzt unter Umrühren allmählich Salmiak und Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt und erhitzt nochmals zum Sieden. Ein durch Ammoniak entstehender Niederschlag zeigt die Körper der dritten Gruppe an (Eisenoxydhydrat: rothbraun, Chromoxydhydrat: graublau, Thonerdehydrat: weiss). Der Niederschlag wird abfiltrirt. Filtrat s. Gruppe IV.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst. In einem kleinen Becherglas bringt man etwas Natronlauge zum Sieden, entfernt die Flamme, giesst in die heisse Lauge vorsichtig die salzsaure Lösung und prüft die Reaction. Ist diese sauer, so muss noch weiterhin Natronlauge hinzugefügt werden, bis sie stark alkalisch wird. Man bringt die Flüssigkeit noch einmal zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salmiak versetzt; entsteht ein Niederschlag, so ist Aluminium vorhanden.*)

Der Filterrückstand (s. Zusatz 1), mit Soda und Salpeter vermischt, wird auf einem Platinblech zum Schmelzen des Salpeters erhitzt. Ist Chrom vorhanden, so gewinnt die Schmelze eine gelbe Farbe. (Ist die Farbe der Schmelze grün, so ist Mangan zugegen, man entfernt dasselbe zum Nachweis des Chroms nach Zusatz 2.) Die Gegenwart des Eisens wird an den rostbraunen, in der

*) Man prüfe die als Reagens angewandte Natronlauge auf Thonerde.

Schmelze vertheilten Partikelchen von Eisenoxyd erkannt. Zum weiteren Nachweise löst man die Schmelze in Wasser und filtrirt. Das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei versetzt, giebt gelbes chromsaures Blei. Das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxyd, in Salzsäure gelöst und mit Ferrocyankalium versetzt, giebt Berlinerblau.

Zusatz 1. Der durch Natronlauge erzeugte Niederschlag kann phosphorsaure und oxalsaure Erden enthalten. Um auf diese zu prüfen, wird der Niederschlag in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung in zwei ungleiche Theile getheilt.

A) Der kleinere Theil wird mit einem Ueberschuss einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak versetzt und schwach erwärmt. Ist Phosphorsäure vorhanden, so bildet sich allmählich ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak.

B) Der grössere Theil wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron übersättigt, gekocht, heiss filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird nach *α*) auf Oxalsäure geprüft, der Niederschlag nach *β*) zur Prüfung auf Eisenoxyd, Chromoxyd und die alkalischen Erden vorbereitet.

α) Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt. Ist Oxalsäure vorhanden, so entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

β) Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst.

Wenn durch die Prüfung in A) Phosphorsäure nachgewiesen ist, so muss dieselbe entfernt werden. Zu dem Zwecke wird die Lösung mit concentrirter Salpetersäure versetzt, erwärmt, in die heisse Lösung Zinn eingetragen und einige Zeit erhitzt. Man verdünnt sodann und filtrirt vom ungelösten Zinnoxyd und phosphorsauren Zinn ab.

Die salpetersaure Lösung wird mit Salmiak und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und erwärmt, der jetzt entstehende Niederschlag kann Eisenoxyd und Chromoxyd enthalten (Nachweis wie oben), in der Lösung befinden sich die Erden, welche nach Gruppe V und VI zu untersuchen sind.

Zusatz 2. Man löst die grüne Schmelze in Wasser, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, erwärmt, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und prüft durch Zusatz von Bleiacetat auf Chromsäure.

9. Vierte Gruppe.

Kobalt, Nickel, Mangan, Zink.

Von dem Filtrat des Ammoniak-Niederschlages (Gr. III) wird ein kleiner Theil mit Schwefelammon versetzt und erwärmt. Entsteht ein Niederschlag, so sind Metalle aus der vierten Gruppe vorhanden, entsteht keiner, so verfährt man nach Gruppe V. (Kobalt und Nickel geben schwarzen, Mangan fleischfarbenen, Zink weissen Niederschlag). Im ersteren Fall wird das gesammte Filtrat mit frisch bereitetem Schwefelammon) ausgefällt, einige Minuten gekocht und filtrirt. Das Filtrat dient zur Untersuchung auf Gr. V (ist dasselbe braun, s. Zusatz 1).*

Der Filterrückstand wird in sehr verdünnte Salzsäure eingetragen und (ohne zu erwärmen) filtrirt. Man untersucht den Niederschlag nach A), das Filtrat nach B).

A) Der Filterrückstand ist zu prüfen auf Kobalt und Nickel. Derselbe wird in Königswasser in der Wärme gelöst und die Lösung in einer Schale unter dem Abzug bis fast zur Trockne eingedunstet. Die rückständige Flüssigkeit wird mit einer Lösung von essigsaurem Natron übergossen und in 2 Theile getheilt. Zu dem ersten Theil fügt man im Reagensglas eine nicht zu geringe Menge einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali und etwas Essigsäure und erwärmt gelinde. Ist Kobalt vorhanden, so bildet sich sogleich oder im Laufe der nächsten Stunden ein gelber Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali. Der zweite Theil wird mit Cyankali versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann gekocht, mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach dem Hinzufügen von viel unterchlorigsaurem Natron erwärmt. Ist Nickel vorhanden, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Nickeloxyd.

B) Die von Schwefelkobalt und Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Natronlauge versetzt, bis die Reaction stark alkalisch ist. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe auf Mangan zu prüfen (s. Zusatz 2). Derselbe wird abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzt; ein weisser Niederschlag zeigt die Gegenwart des Zinks an.

---

*) Man bereitet Schwefelammon, indem man in eine wässerige Ammoniaklösung Schwefelwasserstoffgas einleitet.

Zusatz 1. Eine braune Färbung des schwefelammonhaltigen Filtrats wird durch die Löslichkeit des Schwefelnickels hervorgerufen. Eindampfen des Filtrats bewirkt völlige Abscheidung des Schwefelnickels.

Zusatz 2. Prüfung auf Mangan wird ausgeführt, indem man einen kleinen Theil des Niederschlages mit Soda und Salpeter vermischt auf einem Platinblech zum Schmelzen erhitzt — grüne Farbe in Folge der Bildung mangansauren Kalis.

10. Fünfte Gruppe.

Barium, Strontium, Calcium.

Das zur Ausfällung der vierten Gruppe hinzugefügte Schwefelammon ist zunächst durch Eindampfen der Flüssigkeit völlig zu entfernen, dann wird die filtrirte Flüssigkeit (die sich, wenn sie trübe ist, durch Zusatz von etwas Eisenchlorid und Ammoniak und nochmalige Filtration klären lässt) mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt. Entsteht ein Niederschlag, so enthält dieser die Körper der fünften Gruppe. Derselbe wird abfiltrirt, das Filtrat dient zur Prüfung auf Gr. VI.

Der Niederschlag wird in einer Porzellanschale in möglichst wenig Salzsäure gelöst, und eine Probe der Flüssigkeit mit einer Lösung von schwefelsaurem Kalk versetzt. Entsteht sofort ein Niederschlag, so ist Baryt vorhanden, man entfernt denselben nach A), entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, so ist Strontian vorhanden, man verfährt nach B), entsteht kein Niederschlag, so ist weder Baryt noch Strontian da, man prüft gleich nach C) auf Kalk.

A) Entfernung des Baryts. Die salzsaure Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einem Pistill oder dem geschlossenen Ende eines Reagensrohrs fein gepulvert, mit Alkohol gut verrieben, dann filtrirt.

Das Filtrat wird mit dem gleichen Volum Wasser und ein bis zwei Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, nöthigenfalls wiederum filtrirt, das Filtrat in eine Porzellanschale gegossen und der Alkohol durch Verdunsten oder Abbrennen entfernt. Von der zurückbleibenden concentrirten wässerigen Lösung wird zunächst eine Probe herausgenommen und mit schwefelsaurem Kalk auf Strontian geprüft, ist dieser vorhanden, so verfährt man nach B), ist er nicht vorhanden, nach C).

B) Entfernung des Strontians. Die Flüssigkeit wird nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirt, mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali zum Sieden erhitzt, filtrirt und

C) das Filtrat mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak versetzt; ist Kalk vorhanden, so entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

11. Sechste Gruppe.

Magnesium, Kalium, Natrium.

Die vom Ammoniumcarbonat-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird in zwei ungleiche Theile getheilt. 1) Der kleinere Theil wird durch Zusatz von phosphorsaurem Natron auf Magnesia geprüft (kryst. Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), 2) die Hauptmenge in einer Schale eingedampft und der Rückstand schwach geglüht. Ist Magnesia vorhanden, so entfernt man dieselbe nach A), ist keine vorhanden, prüft man gleich auf Kali und Natron nach B).

A) Entfernung der Magnesia. Der Rückstand wird mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. (Das Filtrat darf mit Barytwasser keinen weiteren Niederschlag geben.) Aus dem Filtrat wird der zugesetzte Baryt mit kohlensaurem Ammoniak vollständig in der Siedehitze ausgefällt, wiederum filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht und die nach dem Glühen zurückbleibende Masse nach B) untersucht.

B) Prüfung auf Kali und Natron. Man bringt eine geringe Menge des mit Wasser angefeuchteten Rückstandes an einem reinen Platindraht in die Flamme des Bunsenschen Brenners; strahlt die glühende Masse ein violettes Licht aus, so ist nur Kali vorhanden, strahlt sie gelbes Licht aus, ist Natron da. Um im letzteren Falle gleichzeitig vorhandenes Kali zu erkennen, betrachtet man das gelbe Licht durch ein Kobaltglas; ist die Flamme mit violetter Farbe sichtbar, so ist Kali nachgewiesen.

Man kann das Kali und Natron auch in folgender Weise auffinden: Der Glührückstand wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt. 1) Die erste Hälfte wird mit einigen Tropfen Natriumacetat und Weinsäure versetzt; ein krystallinischer, langsam entstehender Niederschlag zeigt die Gegenwart des Kali an. 2) In der zweiten Hälfte wird das etwa vorhandene Natron

durch einige Tropfen einer alkalischen Lösung von antimonsaurem Kali als krystallinisches antimonsaures Natron gefällt.

Aufsuchung der Säuren.

12. Vorprüfung auf Säuren.

Zunächst hat man nach Massgabe der vorhandenen Metalloxyde und in Anbetracht der Löslichkeit der untersuchten Substanz zu überlegen, welche Säuren überhaupt vorhanden sein können. Ist z. B. Baryt in einer löslichen Substanz aufgefunden, so kann nicht gleichzeitig Schwefelsäure vorhanden sein. — In den meisten Fällen ist es nothwendig, die Oxyde der schweren Metalle durch folgendes Verfahren abzuscheiden: Man kocht die Substanz (Pulver oder Lösung) mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt und theilt das Filtrat in zwei ungleiche Theile.

a) Den grösseren Theil neutralisirt man mit Salpetersäure, versetzt einzelne kleine Proben der Flüssigkeit mit Chlorbarium und Silbernitrat und prüft nach der folgenden Tabelle die Eigenschaften der entstehenden Niederschläge. Diejenigen Säuren, welche nach Massgabe dieser vorläufigen Reactionen vorhanden sein können, werden durch die weiter unten folgenden speciellen Reactionen nachgewiesen.

b) Den nicht mit Salpetersäure neutralisirten Theil des Filtrats benutzt man zur Prüfung auf Salpetersäure.

A) Durch Chlorbarium fällbar.

α) Niederschlag in Salzsäure löslich.

Phosphorsäure, weiss.
Kohlensäure, „ (unter Aufbrausen löslich).
Arsensäure, weiss.
Schweflige Säure, weiss.
Borsäure, „
Oxalsäure, „
Chromsäure, gelb.

β) Niederschlag in Salzsäure unlöslich.

Schwefelsäure, weiss.

B) Durch Silbernitrat fällbar.

α) In Salpetersäure löslich.

Phosphorsäure, gelb.
Kohlensäure, weiss.
Schweflige Säure, weiss.
Borsäure, „
Oxalsäure, „
Arsenige Säure, gelb.
Arsensäure, rothbraun.
Chromsäure, braunroth.

β) In Salpetersäure unlöslich.

Unterschweflige Säure. Der Niederschlag wird bald schwarz und ist dann in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich.
Chlorwasserstoff, weiss.
Bromwasserstoff, „
Cyanwasserstoff, „
Jodwasserstoff, gelblich.
Schwefelwasserstoff, schwarz.

C) In verdünnter Lösung weder durch Chlorbarium, noch durch Silbernitrat fällbar.

Salpetersäure.
Chlorsäure.
Essigsäure.

13. Specielle Reactionen der Säuren.

Kohlensäure entweicht beim Zusatz von Säuren aus der ursprünglichen Verbindung unter Aufbrausen. Lässt man das entweichende Gas in ein mit Kalkwasser oder Barytwasser theilweise gefülltes Reagensglas fliessen, so trübt sich das Wasser beim Umschütteln milchig.

Phosphorsäure. Man giesst in einem Reagensglas Ammoniak, Salmiak und schwefelsaure Magnesia zusammen (Magnesiamischung); fügt man zu der klaren (eventuell filtrirten) Mischung die ammoniakalische Lösung eines phosphorsauren Salzes, so entsteht ein Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia). — Die

Lösung eines phosphorsauren Salzes giebt mit salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak einen gelben, allmählich in gelinder Wärme entstehenden Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak. Die Bildung des Niederschlages tritt nur dann ein, wenn molybdänsaures Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist. Die Gegenwart grösserer Mengen von Salzsäure beeinträchtigt die Reaction.

Schweflige Säure. Uebergiesst man ein Sulfit mit stärkeren Mineralsäuren, so tritt der characteristische Geruch der schwefligen Säure auf. Fügt man zu der Lösung ihrer Salze Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich beim Kochen unter Reduction von Silber schwärzt.

Unterschweflige Säure. Mit Salzsäure versetzt, entsteht nach kurzer Zeit milchige Trübung durch Schwefelabscheidung, zugleich Geruch nach schwefliger Säure. Verhalten gegen Silbernitrat siehe S. 19.

Borsäure. Man übergiesst eine kleine Quantität der zu untersuchenden Substanz mit conc. Schwefelsäure, fügt Alkohol hinzu und zündet denselben an. Beim Umrühren mit dem Glasstab tritt eine grün gefärbte Flamme auf. — In verdünnter Salzsäure gelöst, färben die borsauren Salze der Alkalien und der alkalischen Erden Curcumapapier roth. Die Färbung tritt oft erst dann deutlich hervor, wenn man das zur Hälfte in die Borsäurelösung eingetauchte Papier auf einem Uhrglase bei 100° trocknet.

Oxalsäure. Eine Lösung der oxalsauren Salze giebt mit Chlorcalcium einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure und Salpetersäure.

Arsensäure und arsenige Säure. Schwefelwasserstoff fällt aus der angesäuerten Lösung der Salze in der Wärme gelbes Schwefelarsen (Unterscheidung von Phosphorsäure). Arsensäure giebt mit Magnesiamischung (s. bei Phosphorsäure) arsensaure Ammoniak-Magnesia. Arsenige Säure, mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat erwärmt, reducirt das Kupferoxyd zu roth-gelbem Kupferoxydul.

Chromsäure. Gefärbte Lösungen, an Silber-, Blei- und Bariumverbindung kenntlich (s. Tabellen). Mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt: grünes Chromoxyd, zugleich Aldehydgeruch. Boraxperle § 2. (Bei Gegenwart von Chromsäure ist der Nachweis

der Salpetersäure und Essigsäure mittels der unten angeführten Reactionen nicht zu führen. Man reducirt zu diesem Zwecke die Chromsäure durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure, fällt das Chromoxyd durch Erhitzen mit Ammoniak aus und filtrirt.)

Schwefelsäure giebt mit Chlorbarium einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Heparreaction § 3.

Schwefelwasserstoff entweicht aus seinen Verbindungen beim Uebergiessen mit Säuren als übelriechendes Gas, welches ein mit Bleiacetat befeuchtetes Papier bräunt.

Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag (Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber). Chlorsilber ist in frisch gefälltem Zustand in Ammoniak leicht löslich, Bromsilber sehr wenig, Jodsilber gar nicht löslich.

Zur speciellen Prüfung auf Jodwasserstoff dienen folgende Reactionen:

1) Man versetzt die zu untersuchende, mit Salzsäure angesäuerte und nöthigenfalls abgekühlte Flüssigkeit mit dünnem Stärkekleister*) und fügt tropfenweise eine Lösung von Kaliumnitrit oder Natriumnitrit hinzu. Blaue, bei sehr geringen Mengen violette Färbung giebt die Gegenwart von Jod an.

2) Man bringt in die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit farblosen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, sodass einige Tropfen ungelöst bleiben, fügt einen Ueberschuss der Kaliumnitritlösung hinzu und schüttelt um. Das in Freiheit gesetzte Jod färbt den Schwefelkohlenstoff violett.

Ist kein Jod, sondern Brom zugegen, so ergiebt die letztere Reaction eine gelbrothe Farbe des Schwefelkohlenstoffs.

Zur gleichzeitigen Prüfung auf Jod und Brom versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte und einige Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform enthaltende Flüssigkeit tropfenweise mit Chlorwasser, schüttelt nach Zusatz jedes Tropfens um und beobachtet die Farbe des sich ansammelnden Schwefelkohlenstoffs. Derselbe ist anfangs durch freies Jod violett gefärbt, bei Zusatz

---

*) Bereitung des Stärkekleisters. In einer Reibschale reibt man wenig Stärke mit dem mehrfachen Volum Wasser zusammen und giesst die Mischung in eine grössere Menge Wasser, welches man vorher in einer Schale zum Sieden erhitzt hat. Man erhält die Flüssigkeit dann noch kurze Zeit im Sieden.

von mehr Chlorwasser verschwindet diese Färbung (Bildung von fünffach Chlorjod resp. Jodsäure), bei weiterem Zusatz des Chlorwassers tritt die gelbrothe Farbe des Broms auf.

Zum Nachweis von Chlorwasserstoff neben Brom- und Jodwasserstoff wird der gut ausgewaschene mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte Niederschlag mit conc. Lösung von kohlensaurem Ammon kalt digerirt, filtrirt und das Filtrat mit einem Tropfen Bromkaliumlösung versetzt. Wenn jetzt ein Niederschlag von Bromsilber entsteht, so ist die Gegenwart des Chlorwasserstoffs erwiesen.

Cyanwasserstoff ist am Geruch der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung kenntlich. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einer Mischung von Eisenvitriollösung und Eisenchlorid, dann mit Natronlauge; übersättigt man jetzt die Natronlauge mit Salzsäure, so bildet sich Berliner Blau.

Rhodanwasserstoffsäure giebt mit Eisenoxydsalzen eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Sälzsäure nicht verschwindet.

Salpetersäure.

1) Wenn man eine Lösung, die Salpetersäure enthält, mit dem mehrfachen Volum conc. Schwefelsäure mischt und über diese Mischung eine Lösung von Eisenvitriol schichtet, so tritt an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ein brauner Ring auf. Diese Reaction wird behindert durch die Gegenwart von Chlorsäure, Jodwasserstoff und Chromsäure. Chlorsäure ist durch Glühen zu zerstören, Jodwasserstoff durch schwefelsaures Silber*) auszufällen, Entfernung der Chromsäure siehe diese (S. 20).

2) Man vermischt die auf Salpetersäure zu prüfende neutrale oder fast neutrale Lösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure, Stärkekleister**) und frisch bereiteter Jodkaliumlösung. Bringt man in diese Mischung ein Stückchen metallisches Zink, so färbt sich die Masse blau. Vergleiche auch § 1.

Salpetrige Säure entweicht als braunrothes Gas, wenn salpetrigsaure Salze (in nicht zu verdünnter Lösung) durch Schwefel-

---

*) Zur Darstellung des schwefelsauren Silbers fällt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Silbernitrat mit Schwefelsäure und wäscht den Niederschlag anfangs mit Wasser, dann mit Alkohol sorgfältig aus. Der Niederschlag wird in die jodwasserstoffhaltige Lösung eingetragen.

**) Bereitung des Stärkekleisters: Siehe oben Anmerkung.

säure zersetzt werden. In freiem Zustand bläut die salpetrige Säure Jodkaliumkleister.

Chlorsäure. Glüht man chlorsaure Salze, so hinterlassen sie Chlormetall, welches in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat Chlorsilber giebt.

Fluorwasserstoff. Die feingepulverte Substanz wird mit Sand gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure im Reagensglas erhitzt. Hält man in die entweichenden Dämpfe (SiF_4) einen angefeuchteten Glasstab, so überzieht sich derselbe mit gallertiger Kieselsäure.

Essigsäure.

1) Die neutralen Salze geben in verdünnter Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure gelb wird; dieselbe verschwindet ferner beim Kochen unter Abscheidung von basisch essigsaurem Eisenoxyd. (Siehe auch Chromsäure S. 20.)

2) Bei Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure zur concentrirten wässerigen Lösung des Salzes und Erwärmen tritt der Geruch des Essigäthers auf.

Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Hippursäure, Harnsäure, sind bei der Vorprüfung in § 12 nicht berücksichtigt. Sie sind in Wasser sehr wenig löslich resp. unlöslich. Sie lösen sich in Kali- und Natronlauge, indem sie Salze bilden. Fügt man zu diesen Lösungen Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, so scheiden sich die freien Säuren ab. Die Niederschläge der erstgenannten fünf Säuren sind in Aether löslich, verschwinden also, wenn man nach Zusatz von Aether kräftig umschüttelt. Die Hippursäure ist in Aether fast unlöslich, die Harnsäure völlig unlöslich.

Oelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, Palmitinsäure und Stearinsäure schmelzen zu öligen Tropfen, wenn man die Flüssigkeit, welche die Niederschläge der freien Säuren enthält, erwärmt.

Benzoësäure, Hippursäure. Die Salze beider geben in neutralen Lösungen hellbraune Niederschläge mit Eisenchlorid. Benzoësäure für sich erhitzt, sublimirt unzersetzt, die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Hippursäure zerfällt beim Erhitzen für sich in Benzonitril (bittermandelölähnlicher Geruch), Blausäure und Benzoësäure.

Salicylsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung und färbt sich mit Millons Reagens roth.

Harnsäure. Leitet man gasförmige Kohlensäure durch die Lösung der Harnsäure in Natronhydrat, so scheidet sich das saure Natronsalz ab.

1) Murexidreaction. Auf einer Porzellanschale dampft man bei mässiger Temperatur eine kleine Probe der auf Harnsäure zu prüfenden Substanz mit einigen Tropfen Salpetersäure ab. Es hinterbleibt ein gelber, sich meist röthlich färbender Rückstand, der mit einem Tropfen Ammoniak eine intensiv rothe, mit Kali- oder Natronlauge eine violette Färbung giebt.

2) Reduction des Kupferoxyds. Man erhitzt ein wenig Harnsäure mit Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfat. Ist die Menge der zugesetzten Kupferlösung eine sehr geringe, so entsteht ein weisser Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul, bei etwas grösserer Quantität von Kupfer tritt rothgelbes Kupferoxydul auf.

Zusatz 1. Prüfung auf Phenol und Kresol.

1) Lösung des Phenols giebt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung.
2) Mit Millons Reagens Rothfärbung, bei grösseren Mengen rother Niederschlag. Erwärmen beschleunigt das Eintreten der Reaction.
3) Bromwasser — gelber Niederschlag der Bromverbindungen.

Zusatz 2. Jodoformreaction. Folgende Reaction geben normale, primäre und secundäre Alkohole*), sowie deren Aldehyde und Ketone: Man fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung von Jod in Jodkalium, darauf Natronlauge: es entsteht ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von Jodoform, durch einen charakteristischen Geruch ausgezeichnet.

Zusatz 3. Aufsuchung der freien Salzsäure im Magensaft. 1 Thl. Phloroglucin und 1 Thl. Vanillin werden in 30 Thlen. Alkohol gelöst. Man bringt einige Tropfen einer Lösung in ein Porzellanschälchen, fügt einige Tropfen des zu untersuchenden Magensaftes hinzu und erwärmt schwach. Rothfärbung beweist die Gegenwart freier Salzsäure, die organischen Säuren des Magensaftes geben die Färbung nicht. —

*) Methylalkohol giebt diese Reaction nicht.

Anhang.

14. Untersuchung unlöslicher Substanzen.

Ist eine Substanz in Säuren unlöslich, so kann sie bestehen:

1) aus Kieselsäure und Silicaten (Kieselskelett § 3),
2) aus unlöslichen Sulfaten ($PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$: Heparreaction § 2) und unlöslichen Silberverbindungen ($AgCl$, $AgBr$, u. s. w.: Löthrohrreaction),
3) aus Chromoxyd, Chromeisenstein (Chromperle),
4) Flussspath (Fluorwasserstoff § 13),
5) Ferrocyanverbindungen (geben bei der Vorprüfung im Röhrchen Geruch nach Cyan, beim Kochen mit Natronlauge im Filtrat Ferrocyannatrium). —

1) Hat die Vorprüfung Kieselsäure oder Silicate angezeigt, so wird die feingepulverte Substanz mit Natriumcarbonat geglüht, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, und die Lösung ohne zu filtriren zur Trockne verdunstet, der Rückstand wird mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser gelöst. In dieser Lösung findet man die Metalle der Silikate.

2) Hat die Vorprüfung unlösliche Sulfate oder Silberverbindungen angezeigt, so glüht man mit Natriumcarbonat, behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt und untersucht die Lösung auf Säuren. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die so gewonnene Lösung auf Metalle geprüft.

3) Chromoxyd und Chromeisenstein werden durch Glühen mit Soda allein kaum angegriffen und bleiben bei der Behandlung nach 2) zurück. Nachdem man ihre Gegenwart durch die Perlprobe ermittelt hat, schmilzt man mit Salpeter und Soda; wenn Chromeisenstein vorhanden ist, wird die Substanz zuvor mit saurem, schwefelsaurem Kali geschmolzen und dann mit Natriumcarbonat und Salpeter weiter geglüht.

4) Fluorverbindungen werden durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure aufgeschlossen.

5) Bei Gegenwart von unlöslichen Ferrocyanverbindungen extrahirt man die Substanz am besten zuerst mit Wasser oder verdünnter Säure und untersucht diese Lösung auf Basen und Säuren. Die ungelöst gebliebenen Ferrocyanverbindungen werden mit Natron-

lauge gekocht. Die abfiltrirte Lösung ist auf Säuren, besonders Ferrocyan-, Ferricyanwasserstoff zu prüfen. (Sie kann auch Blei, Zink enthalten, welche aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gefällt werden). Der von der Natronlauge nicht gelöste Rückstand wird in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure gelöst und auf Metalle untersucht.

B. Physiologische Uebungen.

---

15. Untersuchung der Aschen thierischer Organe und Secrete.

Um zu untersuchen, ob die Substanz überhaupt Asche enthält, wird sie auf einem Platinblech erhitzt.

Die zu prüfende Substanz wird in einer kleinen Porzellanschale oder besser in einer Platinschale über freiem Feuer erhitzt, bis keine brenzlichen Dämpfe mehr entweichen und die Masse bei weiterem Erhitzen sich nicht mehr verändert. Die erkaltete Masse wird sodann mit Wasser angerührt, erwärmt und durch ein aschefreies Filter filtrirt. Das Filtrat enthält die in Wasser löslichen Bestandtheile (A). Der Filterrückstand wird mit dem Filter weiter geglüht, bis die Kohle verschwunden ist. Die Asche enthält die in Wasser unlöslichen Bestandtheile (B).

A) L ö s l i c h e S t o f f e. Man stellt zunächst die Reaction der Flüssigkeit fest; ist dieselbe alkalisch, so können keine Erden in der Lösung sein. Darauf prüft man in einzelnen herausgenommenen Proben auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Kohlensäure, Kalk, Kali, Natron.

B) U n l ö s l i c h e B e s t a n d t h e i l e. (Prüfung auf Eisen, Calcium, Magnesium, Phosphorsäure, Kohlensäure.)

Die Asche wird in verdünnter Salzsäure (man achte auf Kohlensäure) warm gelöst, dann filtrirt, das Filtrat mit Chlorammonium versetzt, mit Ammoniak übersättigt und wiederum filtrirt.

α) Das Filtrat wird mit Ammoniumoxalat auf K a l k und nach völligem Ausfällen und Abfiltriren des Kalkes mit phosphorsaurem Natron auf M a g n e s i a geprüft.

β) Von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag werden zwei Proben entnommen.

a) Die erste Probe wird in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure geprüft.

b) Die zweite Probe wird in Salzsäure gelöst und zur Prüfung auf Eisen verwandt. Bei Gegenwart von Eisen ist der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag gelb oder braun.

c) Die Hauptmenge dient zur Prüfung auf Calcium und Magnesium, welche in der Asche an Phosphorsäure gebunden sind. Bei Abwesenheit von Phosphorsäure ist diese Prüfung unnöthig.

Der Niederschlag wird in eine Schale gespült, mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Man fügt Wasser hinzu und erwärmt.

Wenn durch die Prüfung in b) kein Eisen nachgewiesen ist, so löst sich der Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit, welche zur Prüfung auf Calcium und Magnesium zu verwenden ist.

Wenn hingegen Eisen vorhanden ist, so muss dasselbe vor weiterer Untersuchung entfernt werden. Zu dem Zweck erhält man die essigsaure Lösung längere Zeit im Sieden; es scheidet sich allmählich ein hellgelber Niederschlag ab. Sobald die Flüssigkeit über dem Niederschlag klar geworden ist, filtrirt man und prüft das Filtrat auf Calcium und Magnesium.

Zur Untersuchung auf Calcium wird die essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; entsteht ein Niederschlag, so ist Calcium vorhanden. Der oxalsaure Kalk wird völlig ausgefällt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Entsteht ein Niederschlag, so ist Magnesium nachgewiesen.

16. Zerstörung der organischen Substanz mit Soda und Salpeter. Nachweis von Phosphor und Schwefel.

Eine Messerspitze der zu prüfenden Substanz wird mit dem dreifachen Volum einer Mischung von Soda und Salpeter (2 Theile Salpeter, 1 Theil Soda) in einer Platin- oder besser Silberschale vorsichtig vom Rande her erhitzt, bis die Kohletheilchen verschwunden sind. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser extrahirt und die Lösung in zwei ungleiche Theile getheilt.

A) Der kleinere Theil wird mit Salpetersäure übersättigt, dann mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt und gelinde erwärmt. Ein allmählich entstehender gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

B) Der grössere Theil wird mit Salzsäure übersättigt, dann in zwei Theile getheilt.

α) Der erste Theil mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, dann mit Magnesiamischung ebenfalls auf Phosphorsäure geprüft.

β) Der zweite Theil wird mit Chlorbarium auf Schwefelsäure geprüft.

Nachweis des Jods in Organen. Man übergiesst ca. 1 gr der zu untersuchenden gepulverten Substanz in einem Silbertiegel mit 5 Ccm Wasser, erhitzt nach Zugabe von 2—3 gr reinem Aetznatron langsam bis zur völligen Verkohlung, entfernt die Flamme, fügt 1—1½ fein gepulverten Salpeter hinzu, durch welchen in wenigen Secunden die Verbrennung der Kohle vollendet wird. Die abgekühlte Masse wird in Wasser gelöst und filtrirt, das gut gekühlte Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit einigen Cubikcentimetern Chloroform gut durchgeschüttelt. Violette Färbung zeigt die Gegenwart von Jod an (Seite 21).

Man führe diese Reaction mit 0,4 gr Jodothyrintabletten, 0,5 gr Aetznatron und 0,5 gr Salpeter aus.

17. Harnsedimente und Concretionen in den Harnwegen.

Eine kleine Quantität der zu untersuchenden Substanz wird auf Platinblech erhitzt. Verkohlt dieselbe nicht, so wird die Gesammtmenge nach § 15 untersucht, tritt Kohle auf, so ist die Untersuchung nach beifolgender Tabelle auszuführen.

Untersuchung der Harnsedimente und Concretionen.

Die fein zerriebene Substanz wird mit Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Das Filtrat wird nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt und bleibt einige Stunden stehen, dann wird es filtrirt.</td><td colspan="6">Vom ungelösten Theil wird ein Theil entnommen und auf Ammoniak geprüft, dann die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure übergossen (Kohlensäure?) und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Ungelöst bleibt Harnsäure (Murexidreaktion), ferner Schleim, Epithelzellen.</td><td colspan="5">Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Das Filtrat ist auf Schwefelsäure Calcium Kalium Natrium Ammoniak in einzelnen Proben zu untersuchen.</td><td rowspan="4">Der Rückstand ist auf Harnsäure mittels der Murexidreaktion (§ 13) zu untersuchen.</td><td colspan="2">Die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, filtrirt.</td><td colspan="3">Vom ungelösten Theil werden einzelne Proben entnommen und auf Phosphorsäure und (falls die Menge hinreicht) Oxalsäure (§ 8, Zusatz) geprüft, dann wird der Niederschlag mit Essigsäure übergossen und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Der Niederschlag enthält Calcium.</td><td rowspan="2">Das Filtrat wird mit phosphorsaurem Natron auf Magnesium geprüft.</td><td rowspan="3">Ungelöst: oxalsaurer Kalk. Der Niederschlag wird geglüht, in sehr wenig Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon auf Calcium geprüft.</td><td colspan="2">Die Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak versetzt</td></tr>
<tr><td>Niederschlag enthält Calcium.</td><td>Filtrat wird mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron auf Magnesium geprüft.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Calcium und Magnesium waren als Carbonate vorhanden.</td><td colspan="2">Calcium und Magnesium waren als Phosphate vorhanden.</td></tr>
</table>

18. Prüfung organischer Substanzen auf Stickstoff.

A) Durch Ueberführung in Ammoniak. Eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz wird mit Natronkalk fein zerrieben und in einem trockenen Reagensglas erhitzt. Ist Stickstoff vorhanden, so treten Dämpfe von Ammoniak auf, durch Geruch und Bläuung von Lackmuspapier zu erkennen.

B) Durch Ueberführung in Cyannatrium. Ein erbsengrosses Stück der zu prüfenden Substanz wird mit einem Stückchen metallischen Natriums in einem trockenen Reagensglas stark geglüht. Nach dem Erkalten spritzt man vorsichtig ungefähr 5 Cc Wasser hinzu, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, übersättigt dann mit Salzsäure. Bei Gegenwart von Stickstoff: Berliner Blau (zuweilen erst nach längerem Stehen oder beim Aufgiessen auf ein Filter als Niederschlag erkennbar).

19. Reactionen der Eiweissstoffe.

A) Fällung in der Kälte.

a) Durch die Salze schwerer Metalle (Bleiessig, Quecksilberchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium, letzteres in salzsaurer Lösung).

b) Durch Säuren.

- α) Salzsäure in einer mit Kochsalz gesättigten Lösung.
- β) Essigsäure mit wenig Ferrocyankalium.
- γ) Metaphosphorsäure.
- δ) Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure.
- ε) Pikrinsäure. 5 Theile Pikrinsäure und 10 Theile Citronensäure in 500 Theilen Wasser gelöst. Die auf Eiweiss zu prüfende Flüssigkeit (Harn) wird mit dem gleichen Volumen dieser Lösung versetzt.

NB. Peptone werden durch α und β nicht gefällt.

B) Fällung in der Siedehitze*) (tritt weder bei Albumose noch bei Pepton ein).

a) Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einer Schale unter fortwährendem Umrühren zum Sieden erhitzt. Zu

*) Bei der Untersuchung von Körperflüssigkeiten ist vorherige Verdünnung auf's 10 bis 20fache nöthig, beim Harn nicht.

Zehntel-Normalschwefelsäure aus der Bürette hinzutreten, bis die gelbe Farbe in eine rothe umgeschlagen ist. Hierzu sind 20 Cc Zehntel-Normalschwefelsäure erforderlich.*) Man kann diese Boraxlösung mit Methylorange als Indicator auch an Stelle der Zehntel-Normalnatronlauge verwenden.

D) Ausführung.

Um mittels dieser Zehntel-Normallösungen ein beliebiges Alkali oder eine Säure zu bestimmen, misst man 5 Cc**) derselben ab und fügt allmählich von der Zehntel-Normallösung hinzu, bis die Neutralität erreicht ist. Man führe die Titrirung aus an Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Salpetersäure, Natronlauge und Ammoniak und berechne den Procentgehalt derselben.

E) Bestimmung kohlensaurer Alkalien.

Man bringt 10 Cc der Lösung des zu untersuchenden kohlensauren Salzes in ein Kölbchen, fügt 30 Cc Zehntel-Normal-Schwefelsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Darauf versetzt man die saure Lösung mit drei Tropfen Rosolsäurelösung und lässt jetzt allmählich Zehntel-Normal-Natronlauge hinzutropfen, bis die Neutralität erreicht ist. Ist z die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge, so giebt 30—z die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure, welche 10 Cc der untersuchten Lösung entsprechen.

F) Bestimmung des Ammoniak im Harn nach Schlösing.

20 Cc des zu untersuchenden zuvor filtrirten Harns werden in einer flachen Schale mit ungefähr 20 Cc Kalkmilch versetzt unter ein flaches Gefäss gebracht, welches 50 Cc Zehntel-Normal-Schwefelsäure enthält, und das Ganze mit einer luftdicht schliessenden Glocke bedeckt. Nach drei Tagen wird die Abnahme die Acidität der Schwefelsäure mittels Zehntel-Normal-Natronlauge untersucht und aus derselben die Quantität des Ammoniaks berechnet.

21. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl.

Zu den Versuchen dient ein ungefähr 500 Cc fassender Rundkolben aus widerstandsfähigem Glas, welcher durch einen Kautschukstopfen mit einem Liebigschen Kühler verbunden werden kann. An das untere Ende des Kühlrohrs ist durch ein Stückchen

*) Borsäure wirkt auf Methylorange nicht als Säure.

**) Ist die zu untersuchende Lösung verdünnt, so nehme man eine grössere Menge.

Kautschukschlauch ein Glasrohr angefügt, welches in den als Vorlage dienenden Erlenmeyer'schen Kolben hineinragt. In diese Vorlage misst man genau 50 Cc Zehntel-Normal-Schwefelsäure ab. Das Ende des Glasrohrs taucht in die Schwefelsäure ein.

A) Stickstoff-Bestimmung im Harn.

Man erhitzt in dem schräg gestellten Rundkolben über dem Drahtnetz 5 Cc Harn mit ungefähr 10 Cc concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz eines etwa erbsengrossen Stücks Kupfervitriol, bis die anfangs dunkle Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Abkühlen verdünnt man den Kolbeninhalt durch vorsichtigen Zusatz von ungefähr 200 Cc Wasser, fügt sodann zwei Spatel Talcum und 50 Cc einer Natronlauge, die durch Auflösen von 330 gr Natronhydrat in einem Liter Wasser hergestellt ist, hinzu, verbindet den Rundkolben sofort mit dem Liebigschen Kühler und destillirt die Flüssigkeit ab. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis die aus dem Kühlrohr abtropfende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt. Man stellt dies fest, indem man das in die Vorlage hineinragende Rohr für kurze Zeit vom Kühlrohr entfernt und das die Mündung des Kühlrohrs benetzende Destillat mit Lakmuspapier prüft. Die erste Prüfung wird etwa 20 Minuten nach Beginn der Destillation angestellt. Nach Vollendung der Destillation löst man die Verbindung des Ansatzrohres mit dem Kühlrohr, löscht dann erst die Flamme und ermittelt durch Titrirung die in die Vorlage übergegangene Ammoniak menge.

B) Stickstoffbestimmung in Milch und Brot.

Man erhitzt 5 Cc Milch oder 1 gr geriebenen Zwieback mit 1 gr Kupfervitriol, 1 gr Quecksilberoxyd und 20 Cc concentrirte Schwefelsäure im Rundkolben, bis das Schäumen aufgehört hat (10—15 Minuten), lässt sodann von einem Stückchen Glanzpapier 20 gr grob zerkleinertes Kaliumsulfat in den Kolben hinabgleiten und setzt das Erhitzen fort, bis der Kolbeninhalt eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Abkühlen und Verdünnen der Flüssigkeit fügt man 2 Spatel Talcum, 100 Cc der oben erwähnten Natronlauge und 20 Cc einer 10 procentigen Natriumsulfidlösung hinzu und verfährt sodann wie in A) beschrieben.

Man berechne den Stickstoffgehalt in Procenten des Harn- und Milchvolumens und der Brotmenge. Ferner berechne man den Ei-

weissgehalt der Milch unter der Voraussetzung, dass der gesammte Stickstoff im Eiweiss*) enthalten sei.

22. Volumetrische Bestimmung des Chlors nach Mohr.

A) 14,53 gr. Silbernitrat werden in 400 Cc Wasser gelöst, die Lösung auf 500 Cc verdünnt und gut umgeschüttelt.

B) Von der zu untersuchenden Flüssigkeit werden 10 Cc abgemessen (falls dieselbe sauer ist, wird sie durch Eintragen einer geringen Menge kohlensauren Kalks neutralisirt) und drei Tropfen einer concentrirten Lösung von neutralem chromsauren Kali hinzugefügt. Man lässt aus einer Bürette allmählich Silberlösung hinzufliessen, bis eine beim Umrühren nicht verschwindende Rothfärbung des Niederschlags eingetreten ist, und liest die Anzahl der verbrauchten Cc Silberlösung ab.

1 Cc der Silberlösung entspricht 0,01 gr. NaCl oder 0,00607 gr. Cl.

Die Bestimmung wird ausgeführt:

1) An 20 Cc einer einprocentigen Kochsalzlösung.
2) An 10 Cc Harn, welche genau abgemessen und dann auf ca. 100 Cc verdünnt werden.
3) 200 Cc Brunnenwasser (Flusswasser) sind mit der aufs 10fache verdünnten Silberlösung zu titriren.

Für die beiden letzterwähnten Bestimmungen ist der Zusatz von mehreren Tropfen der Lösung des Kaliumchromats erforderlich. —

23. Volumetrische Bestimmung des Chlors nach Volhard.

A) Reagentien.

1) Reine Salpetersäure sp. G. 1,2.
2) Conc. Lösung von Eisenoxydammoniakalaun.
3) Die im vorigen § beschriebene Silberlösung.
4) Lösung von Schwefelcyanammon oder Schwefelcyankalium. 20 Cc derselben entsprechen 10 Cc der Silberlösung. Man löst 7 gr. Schwefelcyanammon in Wasser und verdünnt diese Lösung auf ca. 800 Cc. Ferner verdünnt man 10 Cc der Silberlösung auf ca. 100 Cc und

*) Das Caseïn enthält 15,7 % N.

fügt dazu 4 Cc der Salpetersäure und 5 Cc der Eisenlösung. Zu dieser Lösung lässt man aus der Bürette die Schwefelcyanammonlösung so lange hinzufliessen, bis eine beim Umschütteln bleibende schwache Rothfärbung eintritt. Man verdünnt nach Massgabe dieser Titrirung die Schwefelcyanammonlösung soweit, bis 20 Cc derselben gerade ausreichen, um in 10 Cc der Silberlösung die Endreaction hervorzurufen.

B) Ausführung.

10 Cc des zu untersuchenden eiweissfreien Harns lässt man in ein Kölbchen mit der Marke für 100 Cc hinein fliessen, fügt ca. 50 Cc Wasser, 4 Cc der Salpetersäure und 20 Cc der Silberlösung hinzu, schüttelt nach Aufsetzen des Glasstopfens gut um, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt abermals durch. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben, der mit einer Marke für 50 Cc versehen ist, genau 50 Cc ab, giesst das Filtrat in einen Kolben, der ungefähr $^1/_4$ Liter fasst, spült mit wenig Wasser nach und fügt 5 Cc Eisenlösung hinzu. Man lässt jetzt aus einer Bürette die Schwefelcyanammon-Lösung langsam hinzufliessen, bis bleibende schwache Rothfärbung eingetreten ist und liest das verbrauchte Volum der Schwefelcyanammonlösung ab.

C) Berechnung.

Es seien x Cc der Schwefelcyanammonlösung verbraucht, so sind 20—x Cc der Silberlösung durch Chlor gesättigt, entsprechend (20—x) 0,01 gr NaCl.

24. Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure.

A) Lösungen.*)

1) Natriumphosphat, 1 Cc = 0,002 gr P_2O_5, in einem Liter der Lösung sind 10,085 gr krystallisirtes Dinatriumphosphat enthalten.

2) Essigsäure-Mischung. 100 gr krystallisirtes Natriumacetat und 100 gr Eisessig in einem Liter der Lösung.

3) Uranlösung. 20 Cc derselben sind erforderlich zur Ausfällung der Phosphorsäure aus 50 Cc der obigen Lösung

*) Bereitung der Lösungen: Hoppe-Seyler's Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. VI. Aufl. Bearb. v. F. Hoppe-Seyler und H. Thierfelder. Berlin 1893. S. 314.

von Natriumphosphat, entsprechen also 0,1 gr P_2O_5 (1 Cc Uranlösung = 0,005 gr P_2O_5).

4) Cochenilletinctur, durch Auflösen von Cochenillekörnern in einer Mischung von 3 Volumen Wasser und 1 Volum Alkohol dargestellt.

B) Endreaction: Uranlösungen geben mit Cochenilletinctur einen grünen Niederschlag.

C) Ausführung im Harn. 50 Cc des Harns werden mit 5 Cc Essigsäure-Mischung und einigen Tropfen Cochenilletinctur einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Man lässt aus einer Bürette die Uranlösung hinzufliessen, bis die Flüssigkeit eine schwachgrüne auch beim Sieden nicht verschwindende Färbung angenommen hat.

25. Reactionen des Traubenzuckers.

1) Moore's Probe: Man erhitzt die zuckerhaltige Lösung mit Natronlauge: Rothbraunfärbung.

2) Mulder's Probe: Die zu untersuchende Lösung wird mit einer Indigolösung versetzt, welche mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht ist, dann zum Sieden erhitzt. Bei reichlichem Zuckergehalt: Entfärbung, bei geringem Gehalt: Purpurfärbung; Wiederkehr der blauen Farbe beim Schütteln mit Luft.

3) Trommer's Probe: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, dann fügt man tropfenweise verdünnte Lösung von Kupfersulfat hinzu, solange das Kupfer noch gelöst wird und erhitzt zum Sieden. Bei Gegenwart von Zucker Abscheidung von rothem oder gelbem Kupferoxydul.

4) Böttger-Nylander'sche Probe. 2 gr basisch salpetersaures Wismuth und 4 gr Seignettesalz werden in 100 Cc Natronlauge (ca. 8 %) gelöst. Ein Theil dieser Lösung wird mit etwa 10 Theilen der zu untersuchenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von Zucker: Schwarzfärbung (zuweilen erst nach 1—2 Minuten).

5) Phenylglucosazon (E. Fischer). 1 gr salzsaures Phenylhydrazin und 1,5 gr essigsaures Natron wird in 20 Cc Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Ein Theil dieser Lösung wird mit etwa 3 Theilen der auf Zucker zu untersuchenden Flüssigkeit 3/4 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Bei Gegen-

wart von Traubenzucker: hellgelber Niederschlag, welcher bei mikroskopischer Untersuchung Krystallnadeln (meist büschelförmig angeordnet) erkennen lässt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, der Filterrückstand löst sich in wenig Alkohol und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt.

6) Gährung. Man schüttelt die zu untersuchende Flüssigkeit (falls alkalisch, mit Weinsäure sehr schwach sauer zu machen) mit einem erbsengrossen Stück Hefe, füllt sie in ein Gährungsrohr und lässt sie mehrere Stunden an einem warmen Ort stehen. Bei Gegenwart von Traubenzucker sammelt sich Kohlensäure an (Nachweis!) Bleibt die Gährung aus, so prüfe man die Hefe auf ihre Wirksamkeit, indem man denselben Versuch mit Traubenzuckerlösung wiederholt.

NB. Für die Untersuchung des Harns sind die Reactionen 3), 4), 6) am besten geeignet.

26. Volumetrische Bestimmung des Traubenzuckers.

Fehling'sche Lösung. 34,65 gr Kupfersulfat werden in ca. 160 gr Wasser aufgelöst, ferner 173 gr weinsaures Kali-Natron in 600 bis 700 gr Natronlauge vom spec. Gewicht 1,12. Beide Flüssigkeiten werden gemischt und das Gemisch verdünnt, bis es gerade 1 Liter beträgt. Die Flüssigkeit ist unbrauchbar, sobald sie beim Kochen für sich einen Niederschlag von Kupferoxydul giebt.

Ausführung der Titrirung.

20 Cc der Fehling'schen Lösung werden mit dem ca. 4fachen Volum Wasser in einer Schale zum Sieden erhitzt. Aus einer Bürette lässt man den genau aufs zehnfache verdünnten Harn hinzufliessen, bis die blaue Farbe des Kupferoxyds völlig verschwunden ist. Jedesmal wenn man 1 Cc hinzugefügt hat, erhitzt man von Neuem zum Sieden, lässt den Niederschlag von Kupferoxydul sich absetzen und beobachtet die Farbe der darüberstehenden Flüssigkeit. Ist man über die Färbung im Unklaren, so filtrirt man schnell eine kleine Probe; ist das Filtrat noch blau, so fügt man es zur Hauptmasse hinzu und fährt mit dem Zusatz des Harns fort. Die Titrirung ist dann noch mindestens zweimal zu wiederholen.

20 Cc der Fehling'schen Lösung erfordern 0,1 gr Traubenzucker zur Reduction.

27. Polarimetrische Bestimmung des Traubenzuckers.

Ist die Länge des Beobachtungsrohrs l in Decimetern ausgedrückt, der abgelesene Winkel a, die spec. Drehung (a), so ist das Gewicht des die Drehung bewirkenden Körpers in Grammen für 100 Cc Lösung p

$$p = \frac{a \cdot 100}{(a) \cdot l}$$

(a) ist für Traubenzucker $= + 53^{0}$.

Der diabetische Harn kann fast in allen Fällen direct im Polarisationsapparat untersucht werden. Wenn die Färbung des Harns die Beobachtung beeinträchtigt, so mischt man zwei Volumina des sauer reagirenden Harns mit einem Volum einer Lösung von neutralem Bleiacetat, bei sehr stark gefärbten Harnen nimmt man gleiche Volumina. Man filtrirt und benutzt das Filtrat zur Untersuchung.

28. Darstellung des Harnstoffs und der Harnsäure.

A) Harnstoff.

$1^{1}/_{2}$ Liter Harn werden in einer Porzellanschale auf freiem Feuer bis auf den dritten Theil des Volums, dann auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedämpft. Der Rückstand wird mit ca. 100 Cc Alkohol versetzt, gut mit dem Glasstabe durchgerührt, dann filtrirt. Der Filterrückstand dient zur Darstellung der Harnsäure (s. B), das Filtrat zur Darstellung des Harnstoffs. Das alkoholische Filtrat wird in geräumiger Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol völlig verflüchtet ist, der Rückstand nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volum einer abgekühlten Mischung von 1 Theil conc. Salpetersäure und 1 Theil Wasser allmählich versetzt. Es entsteht (zuweilen erst nach einiger Zeit) ein Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff. Sollte die Flüssigkeit heiss werden oder anfangen zu schäumen, so kühlt man das Gefäss schnell ab und fährt mit dem Zusatz von Salpetersäure erst nach völligem Erkalten fort. Die ausgeschiedenen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs werden mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Dieselben werden dann in eine geräumige Porzellanschale gebracht, mit ein wenig Wasser zu dünnem Brei angerührt und kohlensaurer Baryt eingetragen, solange Aufbrausen erfolgt. Die Masse wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann

mit ca. 50 Cc starkem Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung in einer Schale verdunstet. Die zurückbleibenden Krystalle des Harnstoffs werden nochmals in Wasser gelöst, mit einer Messerspitze Thierkohle versetzt, einige Zeit gekocht, filtrirt, das Filtrat fast bis zur Trockne verdunstet und zur Krystallisation des Harnstoffs hingestellt.

Reactionen des Harnstoffs.

1) Ein Kryställchen des Harnstoffs wird auf dem Objectträger in einem Tropfen Wasser gelöst, man bedeckt denselben mit einem Deckglase, welches gestützt wird und lässt von der Seite Salpetersäure hinzufliessen, so dass die Flüssigkeiten sich langsam mischen. Es scheidet sich die Krystalle des salpetersauren Harnstoffs aus. Diese lassen in der einen Lage Winkel von 82° und 139°, in einer anderen Stellung solche von 56° erkennen. Häufig Zwillinge mit einspringendem Winkel von 111°.

2) Versetzt man eine Lösung von Natriumnitrit mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so erfolgt Entwickelung gelber Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Setzt man Harnstoff hinzu, stellt sich farblose Gasentwicklung (CO_2 und N_2) ein.

3) Ein Krystall von Harnstoff wird im trockenen Reagensglas vorsichtig erhitzt: Schmelzen und Ammoniakentwickelung. Man löst die erkaltete Schmelze in wenig Wasser, fügt Natronlauge und einen Tropfen verdünntes Kupfersulfat hinzu: Violettfärbung (Biuret-Reaction).

B) Darstellung der Harnsäure.

Der in Alkohol unlösliche Theil des eingedampften Harns wird mit Wasser in ein Becherglas gespült, mit Salzsäure stark angesäuert, erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen; die Harnsäure ist ungelöst. Dieselbe wird abfiltrirt und zeigt die S. 24 angegebenen Reactionen.

29. Titrirung des Harnstoffs (Gesammtstickstoffs) im Harn.

A) Lösungen.*)

1) Quecksilber-Lösung. 1 Cc derselben ist im Stande, 10 Milligramm Harnstoff auszufällen.

*) Bereitung der Lösungen: Hoppe-Seyler's Handbuch. VI. Aufl. S. 344.

2) Barytmischung. 2 Vol. kalt gesättigten Barytwassers mit 1 Vol. kalt gesättigter Lösung von Bariumnitrat gemischt. Verschlossen aufzubewahren.

3) Harnstofflösung enthält 2 gr bei 100° getrocknetem Harnstoffs in 100 Cc Wasser und dient zur Prüfung der Quecksilberlösung, 20 Cc der letzteren entsprechen 10 Cc dieser Harnstofflösung.

4) Normallösung von kohlensaurem Natron. 53 gr entwässertes kohlensaures Natron wird in Wasser gelöst, die Lösung bis zum Liter aufgefüllt.

5) Die zur volumetrischen Bestimmung des Chlors benutzte Silberlösung (s. § 21).

B) Vorprüfungen.

1) Der zu untersuchende Harn wird auf Eiweiss geprüft, ist dies vorhanden, so wird es vor der Titrirung entfernt. S. Zusatz.

2) In 10 Cc des Harns wird die Menge des Chlors nach § 21 bestimmt.

C) Ausführung im Harn. Man misst 50 Cc Harn mit Hülfe eines Messkölbchens ab, fügt 25 Cc der Barytlösung aus einer Bürette hinzu, rührt um und filtrirt. Von dem Filtrat entnimmt man zunächst eine kleine Probe und prüft durch erneuten Zusatz der Barytmischung, ob alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Ist dies nicht der Fall, so wiederholt man die Ausfällung, indem man gleiche Theile Harn mit Barytmischung zusammenbringt.

Von dem Filtrat misst man die 10 Cc Harn entsprechende Menge, also 15 Cc (resp. 20 Cc) ab, fügt diejenige Menge Silbernitrat hinzu, welche nach der Vorprüfung zur Ausfällung des Chlors nöthig ist und lässt, ohne zu filtriren, allmählich unter Umrühren aus einer Bürette die Quecksilberlösung hinzufliessen. Auf einer dunklen Unterlage steht ein Uhrgläschen, welches zur Hälfte mit einer Lösung von Natriumcarbonat gefüllt ist. Von Zeit zu Zeit lässt man mittels des Rührstabes vom Rande her in diese Lösung eine Probe der zu untersuchenden Harnmischung hineinfliessen, bis der, bei der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten sich bildende Niederschlag nicht mehr weiss bleibt, sondern nach einigen Secunden gelb erscheint. Jetzt fügt man aus einer zweiten Bürette die Lösung von kohlensaurem Natron zu der Harnstofflösung hinzu, bis die Flüssigkeit fast neutral geworden ist und wiederholt die Prüfung mit Sodalösung. Tritt die Endreaction jetzt nicht ein, so fügt man von Neuem Quecksilberlösung und kohlensaures Natron

hinzu, bis die fast neutrale Lösung mit Soda eine gelbe Reaction giebt. Man liest die verbrauchten Cubikcentimeter der Quecksilber- und der Sodalösung ab und wiederholt den ganzen Versuch in der Weise, dass man zu 15 Cc der Harnmischung gleich anfangs die beim vorhergehenden Versuch verbrauchte Anzahl Cc der Quecksilber- und Sodalösung hinzufliessen lässt. Tritt die Endreaction jetzt noch nicht ein, so fügt man von Neuem Quecksilber- und Sodalösung hinzu. Man liest wiederum ab und wiederholt die Titrirung noch einmal. Das Resultat des letzten Versuchs ist der Berechnung zu Grunde zu legen.

Da die Titrirung nur dann genau richtig ist, wenn die untersuchte Lösung 2 Procent Harnstoff enthält, so ist fast in allen Fällen folgende Correctur anzuwenden. Man addirt die Anzahl Cubikcentimeter der verwendeten Harn-Barytmischung, das Volum der hinzugefügten Silberlösung und das Volum der verbrauchten Normalsodalösung, zieht von dieser Summe die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung ab und multiplicirt die Differenz mit 0,08. Das resultirende Product giebt die Anzahl Cubikcentimeter an, welche von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Quecksilberlösung abzuziehen sind, ehe aus ihrem Volum der Harnstoffgehalt der Flüssigkeit berechnet wird. Nur in sehr concentrirten Harnen ist das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung grösser, als das der titrirten Flüssigkeit (Harnbaryt + Silberlösung + Sodalösung). In diesem Falle verdünnt man die zu titrirende Flüssigkeit mit dem gleichen oder mehrfachen Volum Wasser.

Zusatz. Enthält der Harn Eiweiss, so erhitzt man 100 Cc desselben in einer Schale, fällt (nach § 19 B a) durch Zusatz von Essigsäure zur siedenden Lösung das Eiweiss heraus, filtrirt in einen Messcylinder, wäscht den Niederschlag aus, bis das Filtrat genau 100 Cc beträgt. Dasselbe wird in der beschriebenen Weise titrirt.

30. Gasometrische Bestimmung des Harnstoffs.*)

Man füllt den unteren Theil des Hüfner'schen Apparats nebst der Hahnbohrung mit dem aufs 5—10fache verdünnten Harn und schliesst den Hahn. Der Rauminhalt des gefüllten Theils ist ein

*) Abbildung des Apparats und Bereitung der Bromlauge: Hoppe-Seyler, Handbuch, VI. Aufl. S. 354.

für alle Mal bestimmt. Nachdem man den mittleren Ballon durch Ausschwenken mit Wasser gereinigt hat, füllt man diesen mit frisch bereiteter Bromlauge.*) In das obere Bassin bringt man concentrierte Kochsalzlösung und stülpt dann das mit Kochsalzlösung gefüllte, zum Auffangen des Stickstoffs dienende, calibrirte Rohr über die Mündung des mittleren Theils. Beim Oeffnen des Hahns wird der gesammte Stickstoff des Harnstoffs frei und steigt in das Rohr. Nach Beendigung der Entwickelung verschliesst man den unteren Theil des Absorptionsrohrs mit dem Finger, stellt es in einen Cylinder mit Wasser so auf, dass das Niveau im Innern des Rohrs in gleicher Höhe mit dem äusseren Wasserspiegel ist und liest nach einer halben Stunde das Volum des Stickstoffs — in Cubikcentimetern — (v), die Temperatur der umgebenden Luft (t) und den Barometerstand (b) ab. Ist a die Menge des untersuchenden Harns, b^1 die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfs,**) so ergiebt sich der Procentgehalt des Harns an Harnstoff (p) aus folgender Formel:

$$p = \frac{100\ v\ (b - b^1)}{760 \cdot 354{,}53 \cdot a\ (1 + 0{,}003665\ t)}$$

31. Prüfung auf Acetessigsäure und Aceton.

A) Man fügt zu einer Probe Harn im Reagensglas einige Tropfen Eisenchlorid, bei Gegenwart von Acetessigsäure tritt violette Färbung auf. Eine Portion Harn wird destillirt, die Acetessigsäure zersetzt sich, Aceton geht ins Destillat über und wird nach B) nachgewiesen.

B) Das Destillat des Harns giebt bei Gegenwart von Aceton folgende Reactionen:

1) Jodoform-Reaction vgl. § 13, Zus. 2.
2) Eine Probe des Destillats wird mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt, dann tropfenweise Natronlauge hinzugefügt. Enthält die Flüssigkeit Aceton, so tritt Rothfärbung ein.
3) Man versetzt eine geringe Menge einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat mit einem Ueberschuss von alkoholischer

---

*) Abbildung des Apparats und Bereitung der Bromlauge: Siehe oben Anmerkung.

**) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl. S. 357.

Kalilauge, fügt die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit hinzu, schüttelt gut um und filtrirt. Auf das Filtrat giesst man vorsichtig eine Lösung von Schwefelammon, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mischen. Bei Gegenwart von Aceton erscheint an der Berührungsfläche der Flüssigkeit eine Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, da das Aceton Quecksilberoxyd löst.

32. Die aromatischen Substanzen des Harns.

A) Nachweis der gepaarten Schwefelsäuren.

Man versetzt etwa 50 Cc Harn mit dem gleichen Volum Barytmischung, filtrirt nach kurzem Stehen, versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, fügt noch 5 Cc Salzsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Der allmählich entstehende Niederschlag von Bariumsulfat enthält die aus den gepaarten Verbindungen abgespaltene Schwefelsäure.

B) Phenol, Kresol, Brenzcatechin. 150 Cc Pferdeharn werden mit 20 Cc concentrirter Salzsäure und 100 Cc Wasser gemischt und destillirt, bis der vierte Theil der Flüssigkeit übergegangen ist. Das Destillat dient zur Darstellung von Phenol und Kresol, der Inhalt des Kolbens zur Darstellung von Brenzcatechin.

Das Destillat wird mit Natriumcarbonat übersättigt und wiederum der vierte Theil abdestillirt. Das jetzt erhaltene Destillat wird in drei Theile getheilt und zur Anstellung der § 13, Zus. 1 erwähnten Reactionen benutzt.

Der bei der ersten Destillation gebliebene Rückstand wird in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volum Aether geschüttelt. Man lässt dann die wässerige Lösung ablaufen, giesst Sodalösung in den Scheidetrichter, schüttelt nochmals, trennt die Sodalösung ebenfalls von der ätherischen Lösung ab, bringt den Aether in einen Kolben und destillirt denselben ab. Den Rückstand löst man in ungefähr 5 Cc Wasser, filtrirt, theilt das Filtrat in zwei Theile und stellt folgende Reactionen auf Brenzcatechin an.

1) Den ersten Theil versetzt man mit Eisenchlorid: Grünfärbung; nachträglicher Zusatz von Natriumcarbonat bewirkt Violettfärbung.

2) Der zweite Theil mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt: Schwarzfärbung durch Reduction von Silber.

C) Indoxylschwefelsäure.

1) Man bringt in einen Cylinder ungefähr 10 Cc concentrirte Salzsäure, fügt einige Tropfen unterchlorigsaures Natron und das gleiche Volum Pferdeharn hinzu. Ist Indoxylschwefelsäure in demselben vorhanden, so tritt eine Blaufärbung ein. Man wiederholt denselben Versuch mehrmals, indem man die Anzahl der Tropfen des unterchlorigsauren Natrons variirt, man findet auf diese Weise diejenige Quantität des Reagens, welche für die Ausfällung des Indigos die günstigste ist. Mehrere derartige Proben werden zusammengegossen und bleiben 24 Stunden stehen. Man filtrirt dann durch einen Asbestpfropf und wäscht zunächst mit heissem Wasser, darauf mit Alkohol aus. Der Asbestpfropf wird bei 100° getrocknet, dann im Reagensglas erhitzt: violette Dämpfe (und blaues Sublimat).

2) 60 Cc Harn werden in einem Becherglase mit Bleiacetatlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann in ein enghalsiges durch Korkstopfen verschliessbares und ungefähr 100 Cc fassendes Kölbchen filtrirt, bis dasselbe zur Hälfte gefüllt ist. Man fügt 1 Cc Chloroform hinzu, füllt das Kölbchen mit einer Lösung von 3 gr Eisenchlorid in einem Liter conc. Salzsäure fast völlig an, verstopft gut und schüttelt ungefähr 1 Minute. Darauf hängt man das Kölbchen mit dem Halse nach unten in ein Filtrirstativ, sodass das Chloroform sich über dem Stopfen ansammelt. Bei Gegenwart von Indoxylverbindungen ist es blau gefärbt. —

D) Hippursäure, Benzoësäure. 200 gr Pferdeharn werden auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingeengt, zu der erkalteten Masse starke Salzsäure hinzugefügt, nach längerem Stehen scheidet sich die Hippursäure aus. Dieselbe wird mit der Saugpumpe abfiltrirt, die Krystalle in einem Becherglas mit ungefähr 50 Cc Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt, heiss filtrirt, die Hippursäure krystallisirt nach dem Erkalten, event. nach dem Einengen aus. Vergleiche § 13.

Zur Darstellung von Benzoësäure aus der Hippursäure wird letztere $^3/_4$ Stunden mit concentrirter Salzsäure in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben über kleiner Flamme zum Sieden erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt,

die ätherische Lösung abgegossen und auf dem Wasserbad in einem Becherglas vorsichtig eingedampft, es bleiben Krystalle von Benzoësäure zurück. Siehe § 13.

E) Salicylsäure. Man kocht 150 Cc des zu untersuchenden Harns*) mit 40 Cc starker Salzsäure 1/4 Stunde lang in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben. Nach dem Erkalten giesst man durch das Kühlrohr das gleiche Volumen Aether auf die Flüssigkeit und schüttelt sie mit demselben aus. Der Aether wird durch den Scheidetrichter abgetrennt und mit Sodalösung durchgeschüttelt, die abgegossene Sodalösung mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Aetherlösung ausgeschüttelt. Der Aether wird abgetrennt, abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine violette Färbung.

33. Untersuchung der Milch.

1) Man prüft das spec. Gewicht vor und nach dem Abrahmen mittels des Lactodensimeters.

2) Darstellung des Caseïns und der Fette. 20 Cc Milch lässt man aus einer Bürette in einen graduirten Cylinder fliessen und verdünnt die Flüssigkeit, bis sie 400 Cc beträgt. Man giesst die verdünnte Milch in ein Becherglas, fügt nun tropfenweise sehr verdünnte Essigsäure hinzu, bis sich ein flockiger, gut filtrirbarer Niederschlag abgeschieden hat, filtrirt und wäscht aus. Der Niederschlag wird noch feucht mit kaltem Alkohol übergossen, darauf mit Aether extrahirt. Alkohol und Aether lassen nach dem Verdunsten die Butterfette zurück. Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil ist Caseïn.

Die Ausfällung des Caseïns durch Essigsäure ist in der menschlichen Milch nicht gut ausführbar. Eine allgemein anwendbare Methode ist folgende:

Man mischt in einem Becherglas 10 Cc Milch mit dem 3- bis 5fachen Volumen Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade auf 40° C, fügt sodann 1 Cc einer concentr. Lösung von Kalialaun hinzu und wartet unter Umrühren ab, ob sich die rasch zu Boden fallenden Coagula des Caseïns bilden. Ist dies nicht der Fall, so fährt man

*) Nach Einnahme von 1—2 gr salicylsaurem Natron.

mit dem Zusatz von $^1/_2$ Cc der Alaunlösung so lange fort, bis dies erreicht ist. Die Temperatur wird andauernd auf 40° C erhalten. —

3) Volumetrische Bestimmung des Milchzuckers. Das wässerige Filtrat von 2) wird in einer Schale zum Sieden erhitzt, es coagulirt das Albumin der Milch. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat gemessen. Dasselbe dient zur Bestimmung des Milchzuckers. Man misst 20 Cc Fehling'scher Lösung ab und titrirt dieselbe mit dem Filtrat nach § 25. 20 Cc Fehling'scher Lösung bedürfen zur Reduction 0,134 gr Milchzucker.

4) Polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers. In einem Kolben von ca. 150 Cc Inhalt misst man 50 Cc Milch ab, fügt 25 Cc einer Lösung von neutralem Bleiacetat hinzu. Man verschliesst den Kolben mittels eines durchbohrten Korkes, in dessen Bohrung ein ca. 60 cm langes Glasrohr steckt, und erhitzt zum einmaligen Aufkochen, so dass der sich entwickelnde Wasserdampf im Rohr vollständig condensirt wird und wieder zurückfliesst. Man filtrirt, füllt das klare Filtrat in ein 200 mm langes Beobachtungsrohr und bestimmt die Drehung. Die spec. Drehung des Milchzuckers ist für Natriumlicht + 52,53. Wenn die Bestimmung mittels des Soleil-Ventzke'schen Apparats ausgeführt ist und p die abgelesenen Procente Traubenzucker bezeichnet, so ist der Milchzuckergehalt $= p \cdot \frac{53,1}{52,53}$.

5) Bestimmung der Durchsichtigkeit der Milch. Von der zu untersuchenden Milch lässt man nach gutem Umschütteln 10 Cc in ein Messgefäss fliessen, verdünnt mit dem 9fachen Volum Wasser, mischt gut und füllt mit der Mischung eine Bürette. Man lässt 5—10 Cc dieser Mischung in ein Glaskästchen fliessen und fügt zu dieser Flüssigkeit cubikcentimeterweise aus einer Bürette Wasser hinzu, bis man durch dieselbe eine drei Fuss entfernt stehende Kerzenflamme deutlich als blasses, leuchtendes Bildchen erkennen kann. 1 Cc guter Kuhmilch muss mit 70—75 Cc Wasser verdünnt werden, um durch eine 1 cm dicke Schicht der Mischung eine Kerzenflamme sichtbar werden zu lassen.

34. Verseifung der Fette.

Man löst in einem Kölbchen 10 Cc Olivenöl in 20 Cc Aether, fügt 50 Cc Natriumalkoholat, welches durch Auflösung von 1 gr Natrium bereitet ist, hinzu und lässt es bis zum nächsten Tage

verstopft stehn. Dann filtrirt man die ausgeschiedene Seife durch eine Saugfilterplatte ab und löst den Rückstand in Wasser. Die wässerige Seifenlösung schäumt beim Schütteln und giebt mit Bariumchlorid und mit Bleiacetat Niederschläge. Durch Zusatz von Salzsäure werden freie Fettsäuren gefällt (s. S. 23).

35. Galle und Gallensteine.

Rindsgalle wird mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag von Mucin durch ein Wattefilter abfiltrirt. Das Filtrat dient zur Anstellung von Gmelin's Probe auf Gallenfarbstoff.

Man bringt einen Theil des Filtrats in ein Spitzglas und lässt durch einen Trichter vorsichtig verdünnte Salpetersäure, die ein wenig salpetrige Säure enthält, dazufliessen, so dass sich beide Flüssigkeiten nicht mischen. An der Grenze der Flüssigkeiten bildet sich ein farbiger Ring aus, der (von unten nach oben) Gelbroth, Roth, Violett, Blau, Grün enthält. Die Probe ist ebenso im Harn anzustellen. Filtrirt man gallenfarbstoffhaltigen Urin und bringt auf die innere Seite des Filters einen Tropfen Salpetersäure, so sieht man auf dem Papier die Farben in der erwähnten Folge entstehen.

Pettenkofer's Probe auf Gallensäuren. Man fügt zu der im Reagensglas enthaltenen Galle etwas Rohrzucker und lässt nun concentrirte Schwefelsäure hinzutropfen, indem man die Temperatur durch Erwärmen oder Abkühlen auf ungefähr 70° regulirt. Es tritt eine intensiv rothe Färbung ein.

Cholesterin-Gallensteine. Man pulverisirt den Gallenstein, extrahirt ihn mit einer Mischung von Alkohol und Aether und filtrirt die alkoholisch-ätherische Lösung in ein Becherglas. Man bringt ferner ein Wasserbad zum Sieden, löscht die Flamme aus und stellt das Becherglas in das heisse Wasser. Nachdem der Aether und die grössere Menge des Alkohols verdunstet sind, lässt man erkalten, das Cholesterin krystallisirt aus.

Reactionen des Cholesterins.

1) Etwas Cholesterin wird in einer Porzellanschale mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Jod zusammengebracht. Es tritt eine Färbung ein, die aus violett in blau, grün, roth übergeht.
2) Ein Theil der Krystalle wird in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben. Auf Zusatz von Chloro-

form entsteht eine blutrothe bis violette Lösung, die blau, grün, dann farblos wird.

3) Einige Cholesterinkrystalle werden in Chloroform gelöst und die Lösung mit wenig Essigsäureanhydrid versetzt. Dann fügt man unter Abkühlen tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu. Es tritt zuerst eine schnell verschwindende rosenrothe, dann eine beständigere blaue Färbung ein.

36. Blutfarbstoff.

1) Eine verdünnte Lösung von frischem Blut in Wasser wird spectroscopisch auf Oxyhämoglobin untersucht.

2) Man fügt zu der Lösung Schwefelammon, nach kurzer Zeit tritt das Spectrum des Hämoglobins auf, letzteres ist durch Schütteln mit Luft in Oxyhämoglobin zurückzuführen.

3) Durch eine Blutlösung wird Leuchtgas geleitet, man beobachtet das Spectrum des Kohlenoxydhämoglobins. Dasselbe kann durch Schwefelammon nicht reducirt werden.

4) Durch eine Blutlösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, das Blut verfärbt sich unter Bildung von Schwefelmethämoglobin. Man betrachte das Spectrum und versuche festzustellen, ob dieser Farbstoff durch Schwefelammon in Hämoglobin zurückzuführen ist oder nicht?

5) Eingetrocknetes Blut wird in Wasser gelöst, die Lösung zeigt das Spectrum des Methämoglobins. Man untersuche die Einwirkung des Schwefelammons auf diesen Farbstoff.

6) Ein Theil des eingetrockneten Blutes wird pulverisirt, in Alkohol gebracht, dem einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt sind, auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, filtrirt. Das Filtrat wird verdünnt und spectroscopisch auf Hämatin*) untersucht.

7) Eine kleine Probe eingetrockneten Blutes wird auf dem Objectträger mit einem Tropfen Eisessig und einem Körnchen Kochsalz versetzt und langsam bei sehr gelinder Wärme eingedunstet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Häminkrystalle.

8) Bluthaltiger Harn wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein rother Nieder-

*) Das Hämatin wird neuerdings zuweilen als „Hämin“ bezeichnet. Diese Benennung kann zu Verwechselungen führen, Hämin ist salzsaures Hämatin.

schlag, welcher abfiltrirt und nach 7) auf Blutfarbstoff untersucht wird.

9) Man versetzt den auf Blut zu untersuchenden Harn mit Guajaktinctur, welche durch Auflösung von etwas Guajakharz in Alkohol frisch bereitet ist, bis zur milchigen Trübung, fügt dann altes Terpentinöl hinzu und schüttelt um. Bei Gegenwart von Blut färbt sich die Mischung blau.

37. Glycogen aus Leber.

Man bringt in einem Metallgefäss ca. 200 Cc Wasser zum Sieden, entnimmt einem frisch getödteten Kaninchen, welchem man einige Stunden vorher 30 gr Traubenzucker in 60 gr Wasser gelöst in den Magen injicirt hat, die Leber, bringt das grob zerschnittene Organ in das siedende Wasser und erhält die Flüssigkeit eine Minute im Sieden. Hierauf entfernt man die Flamme, nimmt die Leberstücke aus dem Wasser, zerreibt sie in einer grossen Reibschale, bringt die zerriebene Masse in das heisse Wasser zurück und erhitzt von Neuem zum Sieden. Nach 3—5 Minuten filtrirt man durch ein Tuch. Das Filtrat wird tropfenweise und abwechselnd mit Jodquecksilberjodkaliumlösung und Salzsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann filtrirt. Dass Filtrat wird mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, das ausgeschiedene Glycogen auf einem Filter gesammelt.

Ein Theil des Glycogens wird in Wasser gelöst; die Lösung opalisirt. Man fügt zu einem Theil der Flüssigkeit Jodlösung, es tritt eine Braunfärbung ein. Ein anderer Theil wird mit Speichel versetzt, nach einiger Zeit auf Zucker mittels der Reductionsprobe geprüft.

38. Muskeln.

500 gr fein zerhackte Muskeln werden mit 1½ Liter kaltem Wasser angerührt, die Flüssigkeit (A) wird nach einigem Stehen abfiltrirt. Der Rückstand (B) dient zur Darstellung von Myosin und Acidalbumin.

A) Von dem Filtrat wird

a) ein kleiner Theil in ein Reagensglas gebracht, dieses in einem mit Wasser gefüllten Becherglas unter Umrühren des Wassers langsam erhitzt. An einem in das Reagensglas eingefügten Thermometer liest man die Coagulations-

temperatur ab. Sobald ein flockiger Niederschlag erfolgt, filtrirt man denselben ab und erhitzt weiter. Das Muskelalbumin coagulirt bei 47°, Myosin bei 55°, Serumalbumin unter diesen Verhältnissen bei 65—75°, Serumglobulin bei 72—75°.

b) Die Hauptmenge wird in einem Metallgefäss zum Sieden gebracht, das Coagulum abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, — Ueberschuss des Reagens ist sorgfältig zu vermeiden — dann filtrirt. Durch das Filtrat wird Schwefelwasserstoff geleitet, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade eingedunstet bis auf das Volum von ungefähr 10 Cc. Der fast syrupöse Rückstand bleibt einige Tage bei kühler Temperatur zum Auskrystallisiren des Kreatins stehen. Die Krystalle werden mittels der Saugpumpe abfiltrirt, das Filtrat mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, einmal ausgewaschen und in wenig Salpetersäure vom sp. G. 1,1 auf dem Wasserbade gelöst, heiss filtrirt; aus dem Filtrat scheidet sich Hypoxanthinsilbernitrat aus.

B) Der Rückstand (cf. Anm.) wird in 2 ungleiche Theile getheilt.

a) Der kleinere Theil wird mit verdünnter Salzsäure übergossen (8 Cc rauchende Salzsäure im Liter), nach einigem Stehen und Umrühren filtrirt, das Filtrat in 2 Theile getheilt. In die erste Portion wird ein Steinsalzkrystall gehängt — Niederschlag von Acidalbumin (in sehr verdünnter Säure löslich). Der zweite Theil wird durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron gefällt.

b) Die grössere Menge des Muskelrückstandes wird mit dem 1½ fachen Volumen einer Salmiaklösung (15 : 100) übergossen, gut durchgeknetet, dann filtrirt. Im Filtrat wird zunächst die Coagulationstemperatur bestimmt. Ein Theil mit Kochsalz gesättigt — Niederschlag von Myosin. Ein anderer Theil mit dem 20 fachen Volumen Wasser versetzt, darauf CO_2 hindurchgeleitet, es setzt sich langsam ein durchsichtiger Niederschlag von Myosin ab. Man fügt zu dieser Flüssigkeit tropfenweise verdünnte Salzsäure — der Niederschlag löst sich und geht in Acidalbumin über.

Dasselbe wird durch Neutralisation oder durch Sättigung mit Kochsalz gefällt.

Anmerkung. In der Regel ist für die Untersuchung des Rückstandes B eine gesonderte Portion (100 gr Muskel) zu verarbeiten.

39. Verdauungsfermente.

A) Speichelverdauung. In einem Kölbchen vermischt man verdünnten Stärkekleister mit Speichel und prüft von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben im Reagensglase mit der Trommer'schen Probe und mit einigen Tropfen verdünnter Jodjodkaliumlösung.

B) Pepsinverdauung. 1) Man präparirt die Schleimhaut eines ausgewaschenen und von Mucin befreiten Schweinemagens ab, zerhackt sie und setzt sie mit 1 Liter Wasser, welches 8 Cc concentrirte Salzsäure enthält, an. Nach einigen Stunden filtrirt man die Flüssigkeit ab und verdünnt das Filtrat mit dem gleichen Volum Wasser.*) Dieses Extract dient zur Verdauung gut ausgewaschenen Fibrins im Brütofen.

2) Nachdem das Fibrin grösstentheils gelöst ist, entnimmt man eine Probe der Flüssigkeit, filtrirt und neutralisirt sie mit verdünnter Natronlauge. Der aus Acidalbumin bestehende Niederschlag (im Ueberschuss verdünnter Säure löslich, Reactionen § 19) wird abfiltrirt. Das Filtrat giebt Biuretreaction.

3) Nach mehrstündiger Verdauung und völliger Lösung des Fibrins entnimmt man eine neue Probe, filtrirt**) und neutralisirt, es fällt kein flockiger Niederschlag, da alles Acidalbumin weiter verdaut ist. Die Flüssigkeit wird nach § 19 auf Eiweiss (Propeptone und Peptone) geprüft. Ausserdem stelle man folgende Reactionen an:

a) Ein Theil der Flüssigkeit wird mit gepulvertem Ammonsulfat gesättigt. — Niederschlag von Propepton (Albumose).

b) Ein Theil der genau neutralisirten Flüssigkeit wird im Reagensglas mit Kupfersulfat versetzt. — Niederschlag von Protalbumose.

---

*) Der Filterrückstand kann noch einmal extrahirt werden und die gleiche Menge Pepsinlösung liefern.

**) Der Filterrückstand besteht aus aus den Kernen der Leukocyten, Fett und Beimengungen.

C) Trypsinverdauung. Die fein zerschnittene Pankreasdrüse vom Rind wird zur Entfernung des Blutes mit Wasser ausgewaschen, sodann mit Wasser, welches 0,01—0,05 % NH_3 enthält, angerührt und nach längerem Stehen filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und in einer Lösung von 3—4 pro Mille Na_2CO_3 in Wasser gelöst (Hammarsten). Diese Flüssigkeit dient zur Verdauung von Fibrin im Brütofen. Prüfung der Flüssigkeit nach B) 3.



TABELLEN.

GRUPPE I.

Metalle, welche durch

CHLORWASSERSTOFF

als Chloride gefällt werden.

Niederschläge:

Silberchlorid,
AgCl,

weiss, flockig.

Mercurochlorid,
(Quecksilberchlorür),
Hg_2Cl_2,

weiss, amorph.

Bleichlorid,
$PbCl_2$,

weiss, krystallin.,
unvollständige Fällung.

GRUPPE II.

Metalle, welche nach Abscheidung von Gruppe I. durch

SCHWEFELWASSERSTOFF

in saurer Lösung gefällt werden.

Niederschläge:

A.

Sulfide, in Schwefelammon
unlöslich:

Mercurisulfid,
HgS,

fällt anfangs weiss, dann schwarz.

Bleisulfid,
PbS,

schwarz, amorph.

Wismutsulfid,
Bi_2S_3,

braunschwarz, amorph.

Kupfersulfid,
CuS,

schwarz, amorph.

Kadmiumsulfid,
CdS,

gelb, amorph.

B.

Sulfide, in Schwefelammon
löslich:

Arsentrisulfid,
As_2S_3,

gelb, aus Lösungen der arsenigen Säure in der Kälte. Arsensäure wird erst beim Erwärmen vollständig gefällt.

Antimontrisulfid,
Sb_2S_3,

orange, aus Lösungen des Antimonoxyds, Sb_2O_3.

Antimonpentasulfid,
Sb_2S_5,

orange, aus Lösungen der Antimonsäure.

Zinnsulfür,
SnS,

schwarzbraun, aus den *Stannosalzen*, in gelbem Schwefelammon löslich.

Zinnsulfid,
SnS_2,

gelb, aus den *Stannisalzen*

(**Platinsulfid,**
PtS_2,)

schwarzbraun.

(**Goldsulfid,**
Au_2S_3,)

schwarz.

der Metalle.

GRUPPE III. Metalle, welche nach Abscheidung von Gruppe I. und II., nach Behandlung mit *rauch. Salpetersäure* und nach Zusatz von *Salmiak* durch **AMMONIAK** als Hydroxyde gefällt werden.	**GRUPPE IV.** Metalle, welche nach Abscheidung von Gruppe I., II., III. durch **SCHWEFELAMMON** als Sulfide gefällt werden.	**GRUPPE V.** Die alkal. Erdmetalle, sind nicht fällbar durch die Reagentien der Gruppen I. bis IV., werden durch **AMMONIUMCARBONAT** als kohlensaure Salze gefällt.	**GRUPPE VI.** Metalle, welche nach Abscheidung von Gruppe I., II, III., IV., V. in Lösung bleiben.
Niederschläge:	Niederschläge:	Niederschläge:	
Eisenhydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, rothbraun, flockig.	**Kobaltsulfid, CoS,** schwarz.	**Bariumcarbonat, $BaCO_3$,** weiss.	**Magnesium,** **Kalium,**
Chromhydroxyd, $Cr_2(OH)_6$, schmutzig-grün, gallertig.	**Nickelsulfid, NiS,** schwarz.	**Strontiumcarbonat, $SrCO_3$,** weiss.	**Natrium.** **(Lithium.)**
Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_6$, weiss, gallertig.	**Mangansulfid, MnS,** fleischfarben.	**Calciumcarbonat, $CaCO_3$,** weiss.	
(*Phosphorsaure und oxalsaure Salze.*) Bei Sauerstoffzutritt fällt allmählig auch das Mangan.	**Zinksulfid, ZnS,** weiss.		

I. GRUPPE.

Gruppenreagens: Salzsäure.

	I **Silber, Ag** unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure und in heisser conc. Schwefelsäure.	II **Blei, Pb** fast unlöslich in Salzsäure und in Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure löslich.	**Quecksilber in den Mercuroverbindungen,** II **Hg_2** unlöslich in Salzsäure, löslich in heisser conc. Schwefelsäure und in Salpetersäure.
Angewandte Lösungen:	**Silbernitrat,** **$AgNO_3$.**	**Bleinitrat,** **$Pb(NO_3)_2$.**	**Mercuronitrat,** **$Hg_2(NO_3)_2$.**
Reagentien: **Salzsäure,** **HCl.**	**Silberchlorid,** **AgCl,** *flockig weiss*, am Licht violett werdend, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in heisser Salzsäure, leicht löslich in *Ammoniak*, aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar.	**Bleichlorid,** **$PbCl_2$,** *weiss, krystallinisch*, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, *löslich* in *Kali* oder *Natronlauge*, unlöslich in Ammoniak.	**Mercurochlorid,** **(Calomel) Hg_2Cl_2,** *weiss*, amorph, unlöslich in Wasser, wird mit Alkalien und mit Ammoniak *schwarz*, löst sich in *conc.* Salpetersäure oder Königswasser unter Bildung von *Mercurisalz.*
Schwefelsäure, **H_2SO_4.**	—	**Bleisulfat,** **$PbSO_4$,** *weiss*, amorph, fast unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Natronlauge.	**Mercurosulfat,** **Hg_2SO_4,** *weiss*, amorph, wird mit Alkalien schwarz durch die Bildung von Hg_2O.
Schwefel-wasserstoff, **H_2S.**	**Silbersulfid,** **Ag_2S,** *schwarz* amorph, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in nicht zu verd. Salpetersäure, unter Abscheidung von Schwefel.	**Bleisulfid,** **PbS,** *schwarz*, amorph, löslich in mässig verdünnter Salpetersäure und in Salzsäure.	**Mercurosulfid,** **Hg_2S,** *schwarz*, amorph.

Natronlauge, NaOH, oder **Kalilauge, KOH.**	**Silberoxyd, Ag_2O,** *hellbraun*, amorph, löslich in Ammoniak, in Salpeters., unlöslich im Ueberschuss.	**Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$,** *weiss*, amorph, *löslich im Ueberschuss*, unlöslich in Ammoniak.	**Mercurooxyd, (Quecksilberoxydul), Hg_2O,** *schwarz*, amorph, unlösl. im Ueberschuss und in Ammoniak.
Ammoniak, NH_3, Ammoniumhydroxyd, $NH_4(OH)$.	**Silberoxyd, Ag_2O,** sehr leicht löslich im Ueberschuss, entsteht nur in neutraler, nicht zu verdünnter Lösung.	**$Pb(OH)_2$.**	Schwarzer amorpher Niederschlag, welcher Quecksilber, Ammoniak und Salpetersäure enthält.
Natriumcarbonat, Na_2CO_3.	**Silbercarbonat, Ag_2CO_3,** *gelbl. weiss*, löslich in Ammoniak und Salpetersäure.	**Bas. Bleicarbonat (Bleiweiss), $PbCO_3 + Pb(OH)_2$,** *weiss*, unlöslich in Ammoniak, löslich in Kalilauge und in Salpeters.	**Bas. Mercurocarboaat, $Hg_2CO_3 + Hg_2O$,** *gelb*, bald schwarz werdend.
Kaliumchromat, K_2CrO_4.	**Silberchromat, Ag_2CrO_4,** *dunkelroth*, löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	**Bleichromat (Chromgelb), $PbCrO_4$,** *gelb*, amorph, *schwer* löslich in Salpetersäure, löslich in Kalilauge, (sehr empfindliche Bleireaktion).	**Mercurochromat, Hg_2CrO_4** und bas. Salz.
Metall. Zink, Zn.	*Metall. Silber*, in schwarzen Flocken.	*Metall. Blei*, *schwarz-graue* glänzende Lamellen.	*Metall. Quecksilber.*
Löthrohrreaktionen.	Auf der Kohle beim Glühen mit Soda: weisses Metallkorn, ohne Beschlag.	Grau-weisses dehnbares Metallkorn und gelber Beschlag von *Bleioxyd PbO.*	— Alle Quecksilberverbindungen geben beim Glühen mit Aetzkalk im Röhrchen *metall. Quecksilber.*

II. GRUPPE. A.

Gruppenreagens: Schwefelwasserstoff in saurer Lösung.

A. Die Sulfide sind in Schwefelammonium unlöslich.

	II **Quecksilber, Hg (in den Mercuriverbind.)** Die Mercurisalze entstehen aus den Mercurosalzen durch Einwirkung starker Salpetersäure oder anderer Oxydationsmittel.	II **Blei, Pb** vergl. Gruppe I.	III **Wismut, Bi** unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Salpetersäure.	II **Kupfer, Cu** sehr schwer löslich in Salzsäure, löslich in conc. Schwefels. b. Erwärmen und in verd. Salpeters.	II **Kadmium, Cd** in allen Mineralsäuren leicht löslich.
Angewandte Lösungen:	**Mercurichlorid,** $HgCl_2$.	**Bleinitrat,** $Pb(NO_3)_2$.	**Wismutnitrat,** $Bi(NO_3)_3$.	**Kupfersulfat,** $CuSO_4$.	**Kadmiumsulfat,** $CdSO_4$.
Reagentien: **Schwefelwasserstoff,** H_2S.	**Mercurisulfid,** HgS, anfangs *weiss*, dann *gelb*, dann *braun*, schliesslich *schwarz*, *unlöslich in Salpetersäure*, löslich in Königswasser.	**Bleisulfid,** PbS.	**Wismutsulfid,** Bi_2S_3, *braunschwarz*, *löslich in Salpetersäure* unter Schwefelabscheidung.	**Kupfersulfid,** CuS, *schwarz*, löslich i. Salpetersäure unter Schwefelabscheidung, *löslich in Cyankalium.*	**Kadmiumsulfid,** CdS, *gelb*, löslich in conc. Salzsäure und in Salpetersäure unt. Schwefelabscheidung, *unlöslich in Cyankalium.*
Salzsäure, HCl. **Schwefelsäure,** H_2SO_4.	— —	**Bleichlorid,** $PbCl_2$. **Bleisulfat,** $PbSO_4$.	— —	— —	— —
Natronlauge, $NaOH$ oder **Kalilauge,** KOH.	**Mercurioxyd (Quecksilberoxyd),** HgO, *gelb*, unlöslich im Ueberschuss.	**Bleihydroxyd,** $Pb(OH)_2$, löslich im Ueberschuss.	**Wismuthydroxyd,** $BiHO_2$, *weiss*, unlöslich im Ueberschuss.	**Kupferhydroxyd,** $Cu(OH)_2$, *blau*, voluminös, unlöslich im Ueberschuss, gibt beim Kochen schwarz. Kupferoxyd CuO. — Traubenzucker verhind. d. Fällung.	**Kadmiumhydroxyd,** $Cd(OH)_2$, *weiss*, unlöslich im Ueberschuss.
Ammoniak, NH_3. **Ammoniumhydroxyd,** $NH_4(OH)$.	**Mercuriammoniumchlorid,** HgH_2NCl, *weiss*, fast unlöslich im Ueberschuss. (Weisser Quecksilberpräcipitat.)	$Pb(OH)_2$, unlöslich im Ueberschuss.	$BiHO_2$, unlöslich im Ueberschuss.	**Bas. Kupfersulfat-Ammoniak,** $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$, *grünblauer Niederschl.*, leicht löslich im Ueberschuss m. *tiefblauer Farbe.* Cyankalium entfärbt die Lösung.	**Kadmiumhydroxyd,** $Cd(OH)_2$, weiss, leicht löslich im Ueberschuss.

Natrium-carbonat, Na_2CO_3.	**Quecksilberoxychlorid, $mHgCl_2 + nHgO$,** *rothbraun*, giebt beim Kochen gelbes Oxyd.	**Bas. Bleicarbonat, $mPbCO_3 + nPb(OH)_2$.**	**Wismutcarbonat, $Bi_2(CO_3)_3$,** *weiss*, unlöslich im Ueberschuss.	**Bas. Kupfercarbonat, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$,** *blau voluminös*, beim Kochen schwarz werdend.	**Kadmiumcarbonat, $CdCO_3$,** weiss, unlöslich im Ueberschuss.
Zinnchlorür, $SnCl_2$.	**Mercurochlorid, Hg_2Cl_2,** *weiss*, oder *met. Quecksilber, grau.*	**Bleichlorid, $PbCl_2$.**	Wird nach Zusatz von Natronlauge zu schwarzem met. Wismut reducirt.	**Kupferchlorür, Cu_2Cl_2,** *weiss, nur in conc.* Lösung, im Ueberschuss von Salzsäure löslich.	—
Zink, Zn.	**Metall. Quecksilber,** graues Pulver, in saurer Lösung Amalgam.	**Met. Blei.**	**Met. Wismut,** schwarz, schwammig.	**Met. Kupfer,** schwarz, allmählig kupferfarben werdend.	**Met. Kadmium,** graues Pulver, dann graue glänzende Nadeln.
Eisen.	**Met. Quecksilber.**	—	**Met. Wismut.**	**Kupferrother Ueberzug.**	—
Wasser.	—	—	**Bas. Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 + Bi(OH)_3$,** weiss, auch bei Gegenw. von Weinsäure (vergl. Antimon).	—	—
Löthrohr-reactionen.	—	Auf der Kohle dehnbares *graues Metall* und *gelber* Beschlag.	Auf der Kohle *röthlich-weisses Metall* und braungelber Beschlag von Bi_2O_3.	Auf der Kohle *rothes* Metallkorn, ohne Beschlag.	Auf der Kohle kein Metallkorn, sondern braungelber Beschlag von CdO.
Perlen.	—	—	—	Die Boraxperle der Oxydationsflamme ist blau, in der Reductionsflamme heiss: grün, kalt: roth und undurchsichtig von Cu_2O.	—
	Die Mercurisalze geben wie die Mercuroverbindungen beim Erhitzen im Röhrchen mit Aetzkalk: met. Quecksilber.				

II. GRUPPE. B.

Gruppenreagens: Schwefelwasserstoff in saurer Lösung.

B. Die Sulfide sind in Schwefelammonium löslich.

	Arsen, As. unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure.		**Antimon, Sb.** unlösl. in verdünnter, löslich in heisser conc. Salzsäure, mit Salpetersäure entsteht ein weisses Pulver von Sb_2O_3 und Sb_2O_5.		**Zinn, Sn.** leicht löslich in verd. Salzsäure und Salpetersäure, starke Salpetersäure bildet unlösliches SnO_2.	
	Arsenigsaure Salze, Arsenite: $M'AsO_2$ u. M_3AsO_3.	**Arsensaure Salze (Arseniate): M_3AsO_4.**	**Antimonoxyd: Sb_2O_3.**	**Antimonsäure: $HSbO_3$.**	**Stannoverbind. (Zinnoxydul,) $\overset{II}{Sn}$**	**Stanniverbind. (Zinnoxyd,) $\overset{IV}{Sn}$**
Angewandte Lösungen:	**Kaliumarsenit, $KAsO_2$.**	**Kaliumarseniat, KH_2AsO_4.**	**Antimonchlorid, $SbCl_3$.**	**Kalium-antimoniat, $KSbO_3$.**	**Stannochlorid (Zinnchlorür,) $SnCl_2$.**	**Stannichlorid (Zinnperchlorid,) $SnCl_4$.**
Reagentien: **Schwefel-wasserstoff, H_2S.**	**Arsentrisulfid, As_2S_3,** fällt in der Kälte aus der sauren Lösung.	**Gemenge von Arsentrisulfid, As_2S_3 u. Schwefel.** sehr schwer in der Kälte, schneller beim Erwärmen der *sauren* Lösung.	**Antimontrisulfid, Sb_2S_3,**	**Antimon-pentasulfid, Sb_2S_5,**	**Zinnsulfür, Stannosulfid, SnS,** *schwarzbraun*, löslich in Salzsäure, schwer löslich in gelbem Schwefelammonium, durch Säuren aus dieser Lösung als *gelbes* Sulfid fällbar.	**Zinnsulfid, Stannisulfid, SnS_2,** *gelb*, löslich in Alkalien u. in Alkalisulfiden; aus diesen Lösungen durch Säuren wieder fällbar; *fast unlöslich* in Ammonium-carbonat.
	gelb, unlöslich in Salzsäure, löslich in Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, Schwefelalkalien und *Alkalicarbonaten*. Aus diesen Lösungen durch Säuren wieder fällbar. Löslich in starker Salpetersäure unter Schwefelabscheidung.		*orangeroth*, löslich in conc. Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Löslich in Alkalien und in Alkalisulfiden, fast unlöslich in Ammoniak, *unlöslich in Ammoniumcarbonat.*			
Natronlauge, NaOH.	Keine Fällung.		**Antimonoxyd, Sb_2O_3,** löslich im Ueberschuss.	**Natrium-antimoniat, $NaSbO_3$,** weisse geringe Fällung, löslich im Ueberschuss.	**Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$,** *weiss*, löslich im Ueberschuss.	**Stannihydroxyd, $Sn(OH)_4$,** *weiss*, löslich im Ueberschuss.

Silbernitrat, $AgNO_3$.	**Silberarsenit Ag_3AsO_3,** *gelb*, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	**Silberarseniat, Ag_3AsO_4,** *rothbraun*, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	Gemenge von Silberchlorid u. Antimonoxyd.	**Silberantimoniat, $AgSbO_3$,** *weiss*, löslich in Ammoniak.	Bei geringer Menge von Silbernitrat: *Silberchlorid*, bei grösseren Mengen von Silbernitrat *Metall. Silber*, braunschwarz.	**Silberchlorid $AgCl$.**
Quecksilberchlorid (Mercurichlorid,) $HgCl_2$.	**Quecksilberarsenit, $Hg_3(AsO_3)_2$,** *weiss*, leicht löslich in Säuren.	—	**Basisches Antimonchlorid, $mSbCl_3 + nSb_2O_3$,** entsteht nur durch die Verdünnung der Lösung.	Trübung von Quecksilberantimoniat.	**Mercurochlorid, Hg_2Cl_2,** *weiss*, oder *met. Quecksilber, grau* bei Ueberschuss von Stannochlorid.	—
Wasser.	—	—	**$mSbCl_3 + nSb_2O_3$,** *weiss*, die Fällung wird durch Weins verhindert (Untersch.v.Wismut.)	—	—	—
Metallisches Zink, Zn.	*Metall. Arsen* (in saurer Lösung), *schwarzes Pulver*, zugleich entwickelt sich Wasserstoff und der *sehr giftige* Arsenwasserstoff, AsH_3.		*Metall. Antimon* (in saurer Lösung), *schwarzes Pulver*, neben Wasserstoff und Antimonwasserstoff. Auf Platin tiefschwarzer Ueberzug von Antimon.		*Metallisches Zinn.*	
Löthrohrreaktionen.	Auf der Kohle *kein* Metallkorn und kein Beschlag, Knoblauchgeruch.		Grau-weisses sprödes Metallkorn und weisser Beschlag von Antimonoxyd		Weisses Metallkorn, ohne Beschlag. (Mit Soda und *Cyankalium*.)	
	Die Lösungen der *Arsensäure* und *arsens. Alkalien* geben mit einer Mischung von Magnesiumsulfat und Salmiak und überschüssigem Ammoniak kristallinische Fällung von *Magnesium-Ammonium-arseniat*, $Mg(NH_4)AsO_4$.		Neutrale oder alkalische Lösung von antimonsaurem Kali wird durch die neutrale Lösung eines Natronsalzes als krystallinisches antimonsaures Natron gefällt.			

III. GRUPPE.

Gruppenreagens: Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak

(nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure).

Angewandte Lösungen:	**Eisen, Fe,** leicht löslich in verd. Säuren zu Ferrosalz, welches durch conc. Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel in Ferrisalz übergeführt wird. In den Ferrisalzen: $\overset{VI}{Fe_2}$ **Ferrichlorid Fe_2Cl_6.**	In den Ferrosalzen: $\overset{II}{Fe}$ **Ferrosulfat $FeSO_4$.**	**Chrom, Cr,** in Salzsäure und Schwefelsäure schwer löslich. **Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$.**	**Aluminium, Al,** leicht löslich in Säuren und in fixen Alkalien. **Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$.**
Reagentien: **Ammoniak, NH_3, Ammonium-hydroxyd, $NH_4(OH)$.**	**Ferrihydroxyd, $Fe_2(OH)_6$,** *braunroth*, unlöslich im Ueberschuss, löslich in Säuren.	**Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$,** *schmutzig weiss*, an der Luft bald grün und braun werdend durch Oxydation. Die *Fällung ist unvollständig*, erfolgt nicht bei Gegenwart von Salmiak und Luftabschluss.	**Chromhydroxyd, $Cr_2(OH)_6$,** *graublau*, etwas löslich im Ueberschuss mit röthlicher Farbe, durch Kochen ganz fällbar, löslich in Säuren.	**Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_6$,** *weiss gelatinös*, sehr wenig löslich im Ueberschuss, löslich in Säuren.
Natronlauge, Na OH.	**$Fe_2(OH)_6$,** unlöslich im Ueberschuss.	**$Fe(OH)_2$,** *schmutzig weiss*, unlöslich im Ueberschuss, oxydirt sich an der Luft.	**$Cr_2(OH)_6$,** *leicht löslich im Ueberschuss*, durch Kochen wieder fällbar, bei Gegenwart von Ferrohydroxyd in Natronlauge unlöslich.	**$Al_2(OH)_6$,** *leicht löslich im Ueberschuss*, aus der Lösung durch *Ammoniumchlorid*, (bes. beim Erhitzen) wieder fällbar.
Schwefel-wasserstoff, H_2S.	Weissliche Trübung von *Schwefel*, durch Reduction des Ferrisalzes zu Ferrosalz.	—	—	—

Schwefel-ammonium, $(NH_4)^2S$.	**Ferrosulfid, FeS,** schwarz, löslich in Säuren.		**$Cr_2(OH)_6$.**	**$Al_2(OH)_6$.**
Ammonium-carbonat, $(NH_4)^2CO_3$.	**Ferrihydroxyd, $Fe_2(OH_6)$,** unter Kohlensäure-entwickelung.	**Ferrocarbonat. $FeCO_3$,** schmutzig weiss, oxydirt sich an der Luft, Fällung unvollständig.	**$Cr_2(OH)_6$,** mit wenig Chromcarbonat, löslich im Ueberschuss.	**$Al_2(OH)_6$,** fast unlöslich im Ueberschuss.
Ferro-cyankalium, K_4FeCy_6, *gelbes Blutlaugen-salz.*	**Berlinerblau, Ferri-Ferrocyanid, $(Fe_2)_2(FeCy_6)_3$,** *unlöslich in Säuren,* durch Alkalien unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt.	**Ferro-Ferrocyanid, $Fe_2(FeCy_6)$,** bläulich weiss, an der Luft blau werdend.	—	
Ferri-cyankalium, $K_6Fe_2Cy_{12}$, *rothes Blutlaugen-salz.*	Keine Fällung, *braune Färbung.*	**Ferro-Ferricyanid,** (Turnbulls-Blau), **$Fe_3(Fe_2Cy_{12})$,** *tief blau,* durch Alkalien zersetzt.	—	—
Schwefel-cyankalium, (*Rhodankalium*), **KCNS.**	*Blutrothe Färbung,* auch in schwach-saurer Lösung, Alkalien entfärben unter Abscheidung von $Fe_2(OH)_6$.			
	Die Boraxperle ist in der Oxydationsflamme, heiss: roth oder hellgelb, kalt: hell, in der Reductionsflamme: grün von FeO.		Die Borax- oder Phosphorsalz-Perle ist (nach d. Erkalten) *grün.*	
	Die Ferroverbindungen, welche in ihren Reaktionen eine grössere Uebereinstimmung mit den Metallen der IV. Gruppe zeigen, sind hier wegen der Vergleichung mit den Ferriverbindungen aufgeführt. Bei den Trennungen hat man es immer nur mit den Ferriverbindungen zu thun.		Alle Chromverbindungen geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter eine *gelbe* Schmelze von K_2CrO_4, deren Lösung nach Ansäuren mit Essigsäure durch Bleiacetat *gelb* gefällt wird. ($PbCrO_4$).	

IV. GRUPPE.

Gruppenreagens: Schwefelammonium

(bei Gegenwart von Salmiak).

	Kobalt, Co.	**Nickel,** Ni.	**Mangan,** Mn.	**Zink,** Zn.
	Die Metalle lösen sich schnell in Salpetersäure, langsam in Salzsäure und Schwefelsäure.		Die Metalle lösen sich leicht in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure.	
Angewandte Lösungen:	**Kobaltsulfat,** $CoSO_4$.	**Nickelsulfat,** $NiSO_4$.	**Mangansulfat,** $MnSO_4$.	**Zinksulfat,** $ZnSO_4$.
Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$.	**Kobaltsulfid,** CoS, *schwarz*, fast unlöslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure und in Königswasser.	**Nickelsulfid,** NiS, *schwarz*, im Ueberschuss etwas löslich, durch Kochen wieder abzuscheiden, verh. sich im Uebrigen wie das Kobaltsulfid.	**Mangansulfid,** MnS, *fleischfarben*, an der Luft dunkelbraun werdend, *löslich in Essigsäure*, verd. Salzsäure, Salpetersäure.	**Zinksulfid,** ZnS, *weis*, *unlöslich in Essigsäure*, löslich in Salzsäure, Salpetersäure.
Natronlauge, $NaHO$.	**Kobalthydroxydul,** $Co(OH)_2$, und bas. Salz, blaue Fällung, beim Sieden sich verfärbend, löslich in Ammoniumchlorid mit violetter Färbung, in Säuren, unlöslich in Natronlauge.	**Nickelhydroxydul,** $Ni(OH)_2$, *hellgrün*, löslich in Ammoniumchlorid mit blaugrüner Farbe, in Säuren, unlöslich in Natronlauge.	**Manganhydroxydul,** $Mn(OH)_2$, *weiss*, *unlöslich im Ueberschuss*, löslich in Säuren.	**Zinkhydroxyd,** $Zn(OH)_2$, *weiss*, *gallertartig*, *löslich im Ueberschuss*, in Ammoniumchlorid, in Säuren.

Ammonium-hydroxyd, $NH_4(OH)$.	**Bas. Kobaltsulfat, $mCoSO_4 + nCo(OH)_2$,** *blau* voluminös, löslich im Ueberschuss, bei Gegenwart von Salmiak nicht fällbar.	**Nickelhydroxydul, $Ni(OH)_2$,** geringe *grünliche* Fällung, erscheint nicht bei Gegenwart von Salmiak, im Ueberschuss leicht löslich mit blauer Farbe.	**Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$,** Salmiak verhindert die Fällung (bei Abschluss der Luft).	**Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$,** löslich im Ueberschuss, Salmiak verhindert die Fällung.
Natrium-carbonat, Na_2CO_3.	*Bas. Kobaltcarbonat blau bis violett,* löslich in Säuren.	*Bas. Nickelcarbonat, hellgrün,* löslich in Säuren.	**Mangancarbonat, $MnCO_3$,** weiss, löslich in Säuren.	*Bas. Zinkcarbonat,* weiss, löslich in Säuren.
	Eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines Kobaltsalzes giebt mit Kaliumnitrit einen gelben Niederschlag von Kalium-Kobaltnitrit $K_6Co_2(NO_2)_{12}$. (Untersch. von Nickel.) Alle Kobaltverbindungen geben in der Oxydations- und Reductionsflamme eine tief blaue Borax- oder Phosphorsalzperle. (Charakteristisch.)	Versetzt man die Lösung eines Nickelsalzes mit Cyankalium, so fällt Cyannickel, welches sich im Ueberschuss des Cyankaliums zu Cyannickelcyankalium löst. Fügt man zu dieser Lösung in der Wärme Natronlauge und dann einen Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron, so scheidet sich beim Erwärmen der Lösung **Nickelhydroxyd, $Ni_2(OH)_6$,** aus.	Die Boraxperle ist in der Oxydationsflamme violett, wird durch Reduction farblos. Alle Manganverbindungen geben beim Glühen mit Soda und Salpeter auf Platinablech eine *grüne Schmelze von K_2MnO_4*.	Auf der Kohle mit Soda vor dem Löthrohr erhitzt: weisser Beschlag ohne Metallkorn. Die Masse ist heiss gelb, beim Erkalten farblos werdend.

V. GRUPPE.

Gruppenreagens: Ammoniumcarbonat

(bei Gegenwart von Salmiak).

Die Metalle zersetzen das Wasser und lösen sich stürmisch in Säuren.	**Barium, $\overset{II}{Ba}$**	**Strontium, $\overset{II}{Sr}$**	**Calcium, $\overset{II}{Ca}$**
Angewandte Lösungen:	**Bariumchlorid, $BaCl_2$.**	**Strontiumchlorid, $SrCl_2$.**	**Calciumchlorid, $CaCl_2$.**
Reagentien: **Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$.**	**Bariumcarbonat, $BaCO_3$,** *weiss*, löslich in Salzsäure und in Salpetersäure, bei Gegenwart von viel Ammoniumchlorid unvollständige Fällung.	**Strontiumcarbonat, $SrCO_3$,** *weiss*, Verh. wie $BaCO_3$.	**Calciumcarbonat, $CaCO_3$,** *weiss*, Verh. wie $BaCO_3$.
Schwefelsäure, H_2SO_4, oder lösliche Sulfate.	**Bariumsulfat, $BaSO_4$,** *unlöslich* in Wasser und Säuren.	**Strontiumsulfat, $SrSO_4$,** *fast unlöslich* in Wasser und Säuren.	**Calciumsulfat, $CaSO_4$,** *schwer löslich* in Wasser und Säuren, aus verdünnten Lösungen keine Fällung.
Calciumsulfat (Gipslösung), $CaSO_4$.	**$BaSO_4$,** *sofort* weisse Fällung.	**$SrSO_4$,** *nach einiger Zeit* weisse Fällung.	Keine Fällung.
Kaliumchromat, K_2CrO_4.	**Bariumchromat, $BaCrO_4$,** *gelb*, unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.	**Strontiumchromat, $SrCrO_4$,** *gelb*, *kristallin*, schwer löslich in Wasser, in verdünnten Lösungen entsteht keine Fällung.	Keine Fällung.

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6.	**Barium-Kieselfluorid, $BaSiF_6$,** fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in verdünnten Säuren.	Keine Fällung.	Keine Fällung.
Ammoniumoxalat, $(NH_4)_2C_2O_4$.	**Bariumoxalat, BaC_2O_4,** *weiss*, schwer löslich in Wasser und in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure.	**Strontiumoxalat, SrC_2O_4,** *weiss*, sehr wenig löslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.	**Calciumoxalat, CaC_2O_4,** *weiss*, unlöslich in Wasser, fast *unlöslich in Essigsäure*, löslich in Salzsäure und in Salpetersäure.
Natriumphosphat, Na_2HPO_4.	**Bariumphosphat, $BaHPO_4$,** *gelatinös*, *weiss*, löslich in *Essigsäure*, Salzsäure, Salpetersäure, durch Ammoniak wieder fällbar.	**Strontiumphosphat, $SrHPO_4$,** *weiss*, wie Bariumphosphat.	**Calciumphosphat, $CaHPO_4$,** *weiss*, wie Bariumphosphat.
Ammoniak, NH_3.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.
—	*Bariumchlorid* ist in Alkohol fast unlöslich. —	*Strontiumchlorid* ist in Alkohol löslich. *Strontiumnitrat* ist in Alkohol fast unlöslich.	*Calciumchlorid* ist in Alkohol sehr leicht löslich. *Calciumnitrat* ist in Alkohol leicht löslich.
Flammenfärbung.	grün.	carminroth.	gelbroth.

VI. GRUPPE.
Kein Gruppenreagens.

	Magnesium, II **Mg** wird von verdünnten Säuren stürmisch gelöst.	**Kalium,** I **K** zersetzt Wasser unter Feuererscheinung.	**Ammonium-verbindungen,** I **NH**	**Natrium,** I **Na** zersetzt das Wasser.
Angewandte Lösungen:	**Magnesiumsulfat,** $MgSO_4$.	**Kaliumchlorid,** KCl.	**Ammoniumchlorid,** NH_4Cl.	**Natriumchlorid,** $NaCl$.
Natronlauge, $NaOH$, oder **Barytwasser,** $Ba(OH)_2$, **Ammoniak,** NH_3.	**Magnesiumhydroxyd,** $Mg(OH)_2$, *weiss*, *gelatinös*, löslich in Säuren und in *Ammoniumsalzen.* Die Fällung von Ammoniak ist unvollständig wegen der gleichzeitigen Bildung von Ammoniumsalz.	—	—	—
Natriumcarbonat, Na_2CO_3. **Ammonium-carbonat,** $(NH_4)_2CO_3$.	**Bas. Magnesiumcarbonat,** $mMgCO_3 + nMg(OH)_2$, *weiss*, voluminös, löslich in Säuren und in Ammoniumsalzen.	—	—	—
Natriumphosphat, Na_2HPO_4.	**Magnesiumphosphat,** $MgHPO_4$, weiss, gelatinös, schwer löslich in Wasser; bei Gegenwart von Ammoniak entsteht: **Magnesium Ammonium-Phosphat,** $Mg(NH_4)PO_4$, *weiss*, *kristallin.* Löslich in Säuren, fast unlöslich in verdünntem Ammoniak.			

Kieselfluorwasserstoffsäure- H_2SiF_6.	—	**Kalium Kieselfluorid, K_2SiF_6,** gallertige, durchscheinende Fällung.	**Ammoniumkieselfluorid.**	**Natriumkieselfluorid, Na_2SiF_6,** gallertig, in verdünnten Lösungen kaum wahrnehmbar.
Pla tinchlorid, $PtCl_4$.	—	**Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6,** *gelb;* kristallinisch, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.	**Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$,** wie die Kaliumverbindung.	—
Weinsäure, $C_4H_6O_6$, unter Zusatz von Natriumacetat.	—	**Primäres weinsaures Kalium, $KC_4H_5O_6$,** weiss krist., erscheint nur in nicht zu verd. Lösung, fast unlöslich in Alkohol.	**Primäres weinsaures Ammonium, $(NH_4)C_4H_5O_6$,** wie die Kaliumverbindung.	—
Flammenfärbung.	—	Blauviolett.	—	Gelb.
			Alle Ammoniumverbindungen sind flüchtig oder zersetzen sich beim Erhitzen, entwickeln Ammoniak beim Erhitzen mit Aetzkalk.	Neutrale Lösung eines Natronsalzes wird durch neutrale oder alkalische Lösung von antimonsaurem Kali als antimonsaures Natron gefällt.

Druck von H. Sieling in Naumburg a. S.

Druck von H. Sieling in Naumburg a. S.

NAME	DATE DUE

